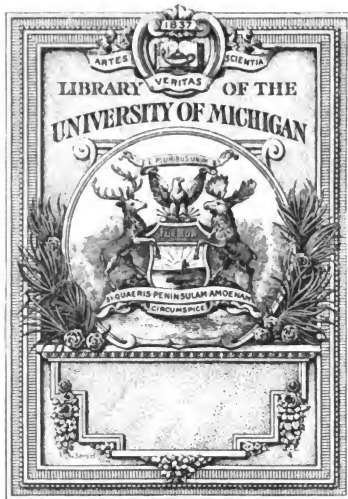


## *Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen ...*

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, Arbeitsgemeinschaft der  
Berufsvertretungen Deutscher Apotheker, Apotheker-Verein in ...





49

RS  
1  
.A89  
v.217



# ARCHIV

DER

# PHARMACIE.

---

Dritte Reihe, XVII. Band.  
Der ganzen Folge CCXVII. Band. 217

---

Herausgegeben



vom

Directorium des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

**E. Reichardt.**

1880

59. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.  
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1880.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

14. Band, 1. Heft.

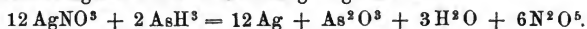
## A. Originalmittheilungen.

### Ueber die qualitative und quantitative Bestimmung des Arsens in kleinsten Mengen durch Arsenwasserstoff als Ersatz der Probe von Marsh.

Von E. Reichardt in Jena.

Die qualitative Ermittlung des Arsens nach der Probe von Marsh gehört gewiss zu den genauesten Bestimmungen, welche wir bis jetzt kennen, nicht weniger genau ist aber die von Lassaigne<sup>1</sup> zuerst angegebene Reaction des Arsen- und Antimonwasserstoffgases gegen Silberlösung oder Silberoxydammoniak, wie spätere Versuche beweisen werden. Die kleinste, und nach Millionsteln zählende Menge Arsen und Antimon giebt die bekannte Abscheidung von Silber, arsen- oder antimonhaltig. Die von mir vorgenommenen Prüfungen betreffen diese Erscheinung, jedoch mit wesentlichen Umänderungen, welche sich im Laufe der Untersuchung erwiesen.

Nach den bisher bekannten Angaben von Lassaigne, Simon, Soubeiran<sup>2</sup> soll der Verlauf der Zersetzung des Arsenwasserstoffgases durch Silberlösung folgender sein:



Simon beobachtete die vollständige Zersetzung des Arsenwasserstoffgases und Soubeiran giebt dann obige Erklärung durch Formel.

Das Verhalten des Antimonwasserstoffgases soll sich dadurch unterscheiden, dass sämmtliches Antimon mit dem Silber als Antimonsilber —  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  — ausgeschieden werde:

1) Journ. de Chimie med. II. Ser. VI. 636. Berzel. Jahresb. 1842. 154.

2) Gmelin's Handbuch. 5. Aufl. Bd. II. S. 681.



Wenn diese Angaben auch im Allgemeinen als richtig bezeichnet werden können, so sind die hier gebotenen Umsetzungen doch keineswegs als abschliessend zu bezeichnen.

Nimmt man Lösungen von  $\text{AgNO}^3$  in Wasser, so entweicht sehr leicht Arsen- und Antimonwasserstoff noch unzersetzt; letztere Verbindung scheint leichter und vollständiger zersetzt zu werden. Bei ammoniakalischer Silberlösung ist die Umsetzung noch ungenauer, so dass eine vollständige Zersetzung der Metallwasserstoffverbindungen in der Regel nicht stattfindet; es sei denn, man lasse das Gas durch Silberlösung mehrfach durchstreichen.

Dagegen geht die Zersetzung von Arsen-, wie Antimonwasserstoffgas weit leichter und vollständig von statten, wenn man die Silberlösung mit Salpetersäure ansäuert und zwar ziemlich stark. Die geeignetste Mischung fand ich bei Anwendung von gleichen Theilen der Lösung von Silbernitrat (1  $\text{AgNO}^3$  in 24 Thln. Wasser) und der gewöhnlichen concentrirten Salpetersäure (spec. Gew. 1,180—1,200), worauf man noch mit der 4—5fachen Menge Wassers verdünnt. Ein nicht zu rascher Strom von  $\text{H}^3\text{As}$  oder  $\text{H}^3\text{Sb}$  wird so vollständig zerlegt, dass ein zweites vorgeschlagenes Gefäss von Silberlösung nicht eher getrübt wird, bis sämtliches Silber der ersten Flasche abgeschieden ist, somit quantitativ genau. Eine derartige geeignete Vorrichtung gestattet die kleinsten Mengen von Arsen und Antimon nachzuweisen und weit leichter und einfacher, wie in dem bisher fast allein üblichen und entscheidenden Verfahren nach Marsh.

Die Uebelstände der Arsenprüfung nach Marsh sind zwar bekannt genug, müssen hier aber versuchsweise zusammengestellt werden, um sie etwas genauer zu beleuchten.

Zunächst muss man hierbei für Prüfungen in oft kleinster Menge doch verhältnissmässig grosse und zusammengesetzte Apparate anwenden. Die selbst bei Geübteren nicht selten vorkommenden Explosionen von Knallgasgemischen sind für anfangende Untersucher sehr lästig und sogar nicht ohne Gefahr. Die letztere sucht man durch eine ziemlich lebhafte und gleichmässige Gasentwicklung zu vermindern und zu beseitigen, was ja unschwer zu erlangen ist. Die in den Lehrbüchern angegebenen, und bei gerichtlichen oder sonst Genauigkeit beanspruchenden Untersuchungen auch nothwendigen weiteren Vorrichtungen bestehen in Trocken-



röhren und nun folgen die je nach der Weise der Prüfung sich ändernden Röhren zum Glühen des Gases, Entzünden und dergl. mehr.

Sind die anzuwendenden Reagentien nicht völlig rein, so können derartige Täuschungen unterlaufen, dass die Prüfung überhaupt unrichtige Ergebnisse liefert. Säure und Zink können Arsen, wenn auch nur in Spuren, enthalten und da verhältnissmässig viel Zink und viel Säure verwendet werden müssen, so treten selbst kleinste Mengen von Arsen um so deutlicher hervor. Gelangt endlich aber die auf Arsen zu prüfende Substanz in das Gasentwickelungsgefäss, so tritt in sehr vielen Fällen eine zu rasche Gasentwicklung ein, welche selbst zum Uebersteigen der Flüssigkeit unter Aufschäumen führt. Enthält das Zink etwas Schwefel, wie jetzt in neuester Zeit weit häufiger beobachtet wird, so wird das Arsen als Schwefelarsen gefällt und so kann unter Umständen die Nachweisung des Arsens völlig verhindert werden, wie ich mich wiederholt überzeugt habe. Bei einer käuflichen rohen Salzsäure, welche reichlich Arsen enthielt, entwickelte ein käufliches, schwefelhaltiges Zink so reichlich Schwefelwasserstoff, dass man die Abscheidung des gelben Schwefelarsens bemerkte und das Wasserstoffgas überhaupt keine Arsenreaction gab. Wird also der Reinheit des Zinks nicht die nothwendige Aufmerksamkeit gewidmet, so kann sogar Arsen übersehen werden und sind vielleicht hierauf die neuerdings wiederholt angegebenen schwankenden Reactionen auf Arsen zurückzuführen.

Bei der leichten Flüchtigkeit der Chloride ist gleichfalls die Anwendung der Salzsäure zur Entwicklung des Wasserstoffgases für die Marsh'sche Probe verworfen worden. In der That verläuft die Gasentwicklung rascher, es werden leichter Stoffe mit fortgerissen und führen zu Täuschungen, die allerdings bei sorgfältiger Ausführung vermieden werden können.

Die Gegenwart von Schwefel im Zink ist durch den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff leicht nachzuweisen, jedoch weniger sicher oder nicht, wenn gleichzeitig Blei im Zink enthalten ist, wo sich Schwefelblei abscheidet, oder wenn unmittelbar arsenhaltige Säure zugefügt wird, unter Abscheidung von Schwefelarsen; beide Sulfide werden von verdünnter Säure nicht angegriffen.

Die vorgeschriebenen, voranzugehenden Prüfungen der Reinheit des Wasserstoffgases werden häufig nicht mit der erforderlichen

Sorgfalt ausgeführt; man begnügt sich, arsenfreies Zink und arsenfreien Säure zu verwenden und übersieht den Gehalt an Schwefel u. s. w. Sicher ist unter allen Umständen zu verlangen, dass man völlig reines Zink und völlig reine Schwefelsäure bei der Probe nach Marsh verwende. Hinsichtlich der Schwefelsäure ist jedoch noch zu bemerken, dass dieselbe leicht schweflige Säure oder eine niedere Oxydationsstufe des Schwefels als Schwefelsäure enthalten kann, welche dann mit Zink Schwefelwasserstoff entwickelt. Ich habe dies mehrfach bei länger gestandener Schwefelsäure beobachtet, welcher zufällig etwas organische Substanz zugetreten war, jedoch auch bei frisch bezogener Säure, wo ich den Ursprung dieser Beimischung nicht unmittelbar nachweisen konnte.

Jeder, der wiederholt die Arsenprüfung nach Marsh ausführte, kennt diese Uebelstände, die gewiss noch manche Erweiterung erfahren könnten, die Lehrbücher beschreiben daher diese Versuche sehr umständlich und durch die grösste Aufmerksamkeit bei der Ausführung ist es allerdings gegeben, die Einwürfe zu beseitigen; nichts desto weniger sind dieselben vorhanden und werden bei der folgenden Prüfung mit Silberlösung vollständig aufgehoben.

#### Qualitativer Nachweis von Arsen- und Antimonwasserstoffgas durch Silberlösung.

Die schon zu Zeiten von Marsh erkannte Reaction von  $\text{AsH}^3$  und  $\text{SbH}^3$  auf Silberlösung wurde auch von Berzelius als verwendbar bezeichnet; derselbe äussert sich jedoch folgend:<sup>1</sup> „Lassaigne's Methode, das Gas durch eine Lösung von Silberoxydammoniak zu leiten, ist anwendbar. Aber man muss nicht Alles, was darin gefällt wird, für arsenikhaltig ansehen, denn das blosses Wasserstoffgas bewirkt beim Zutritt von Sonnenlicht eine Reduction des Silbers.“

Der sehr richtige Einwand wird jetzt durch Anwendung einer stark salpetersauren Silberlösung beseitigt; diese wird durch das Licht oder H nicht mehr zersetzt; ferner beobachtete ich überhaupt, dass die Zersetzung des Arsen- wie Antimonwasserstoffgases weder in neutraler noch in alkalischer Silberlösung eine vollständige sei, so

---

1) Berzelius, Jahresbericht 1843. S. 178.

dass diese Gase theilweise unzersetzt entweichen, was durch Zusatz einer nicht zu geringen Menge Salpetersäure völlig vermieden wird.

Für die Nachweisung von Arsen und Antimon mit Silberlösung gebrauche und empfehle ich den nachstehenden einfachen Gasentwicklungsapparat:

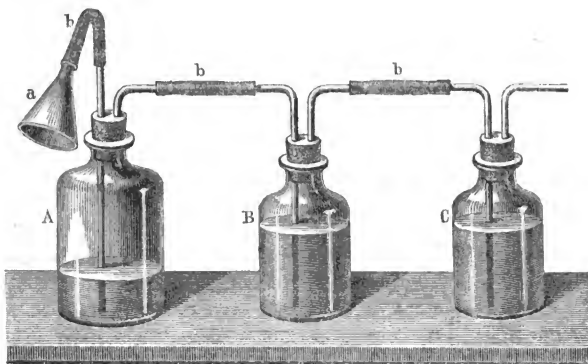


Fig. 1.

Es eignen sich dazu am Besten kleine dicke, oder etwas schwere, fester stehende Gläser mit weiter Oeffnung (Präparatengläser), jedoch können eben so gut Reagensgläser auf Gestellen gewählt werden; die Gasentwicklung geschieht nur ganz langsam und in geringem Maasse. *A* hat vielleicht 30 C.C. Inhalt und enthält 3—4 kleine Stückchen Zink und so viel Wasser, dass die Eingussröhre abgeschlossen ist. Die Eingussröhre hat oben, an einem Stückchen Gummischlauch hängend, einen kleinen passenden Trichter. Sobald der letztere in die Höhe gehalten wird, kann eingegossen werden, lässt man denselben hängen, so ist das Rohr sofort geschlossen und verhindert so Verluste durch Entweichen des Gases, Uebersteigen von Flüssigkeit u. dergl.; eine überall sehr brauchbare Vorrichtung an Stelle der langen Trichterröhren. Die weitere Einrichtung des Apparates ist zu einfach, um einer Erläuterung zu bedürfen; die Gläser *B* und *C* können gleich gross, wie *A* sein, oder kleiner, wie grösser, je nach Bedürfniss. Bei der nur qualitativen Prüfung auf Arsen, wie Antimon ist auch nur

1 Glas mit Silberlösung nöthig, bei der später zu besprechenden Bestimmung der Menge muss das zweite Gefäss zur Sicherheit angebracht werden. Je nach der Grösse des Glases bringt man in die Vorlegegläser 1 — 2 Cub.-Cent. Silberlösung ( $1\text{AgNO}_3$ : 24 Wasser), eben so viel concentrirte Salpetersäure und die vier- bis fünffache Menge Wasser; ich lasse gern oben noch etwas freien Raum, wie auch die Flüssigkeitsmarke andeutet, um dann die später folgenden weiteren Versuche sofort anstellen zu können.

Zink und Säure müssen natürlich chemisch rein sein. Die vielfältigsten Versuche, bei Entwicklung des Wasserstoffgases an Stelle des Zinkes Magnesium, Aluminium, Natriumamalgam zu nehmen, ergaben in keiner Hinsicht einen Vorzug für diese anderen Metalle, namentlich enthalten dieselben auch leicht etwas Schwefel und werden dadurch unbrauchbar; endlich habe ich auch Versuche gemacht, das Wasserstoffgas aus alkalischer Lösung zu entwickeln, allein dieselben zeigten ganz allgemein unvollständiges Austreiben des Arsens, wie Antimons; in einigen Fällen erhielt ich überhaupt keine Reaction. Deshalb empfehle ich auch hier die schon längst gebräuchliche Verwendung von Zink.

Die erste und gewiss nicht unwichtige Empfehlung dieser Prüfung liegt in der sofort von selbst eintretenden Beurtheilung der Reinheit von Zink und Säure, des gesammten Materiales. Man fügt zu A etwas verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) oder Salzsäure, wozu etwa  $\frac{1}{2}$  — 1 C.C. genügen, um eine angemessene ruhige Gasentwicklung zu erzielen. Das auftretende Wasserstoffgas durchstreicht die Silberlösung und etwaiger Gehalt an Arsen-, Antimon-, Schwefelwasserstoff, Salzsäure würde die so empfindliche Silberlösung sofort anzeigen. Nachdem man sich durch mehrere Minuten langes Einleiten von der Reinheit der Materialien überzeugt hat, fügt man in üblicher Weise den auf Arsen zu prüfenden Gegenstand zu, nur mit dem Unterschiede, dass man grössere Menge Säure vermeidet, um eine zu stürmische Entwicklung des Gases zu verhindern. Hat man stark saure Flüssigkeiten und muss man grössere Mengen davon zufügen, so neutralisirt man dieselben vorher mit Natron u. s. w. und setzt erst die fast neutralen Gemische zu. Uebrigens werde ich später eine zweckmässige Vereinfachung der Lösung von Schwefelarsen vorführen, welche die bisher vorgeschriebenen starken Säuren umgeht. In wenigen Secunden oder Minuten tritt die Abscheidung von dem

mehr hellbraunen Silber bei Arsen auf, so wie des fast schwarz aussehenden Antimonsilbers; die Farben lassen sich am Besten mit denjenigen der bekannten Arsen- und Antimonflecken bei der Probe nach Marsh vergleichen.

Die Reaction von 0,001 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  oder  $\text{Sb}^2\text{O}^3$  ist so bedeutend, dass die Silberlösung im ersten Glase endlich völlig undurchsichtig wird, nach einigen Minuten, 10—20—30, lagert sich der Niederschlag von Ag oder  $\text{SbAg}^3$  ab und der Versuch ist beendet, wie man sich leicht durch Vorlegen eines anderen Glases mit neuer Silberlösung überzeugen kann.

Versuche mit 0,000140 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  zeigten noch eine so starke Reaction, dass sie sogar, wie später bemerkt werden wird, mit der Magnesiareaction controlirt werden konnten.

Versuche mit 0,00000140 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  waren noch so deutlich, dass der zehnte Theil davon nicht hätte entgehen können. Ich habe durch diese Probe wiederholt Arsen nachweisen können im Urin von Leuten, welche durch den Arsengehalt des Zimmeranstriches langsam vergiftet worden waren.

Die kleinsten Mengen Arsen (oder Antimon) lassen sich noch in der Leitungsröhre erkennen, welche bei dem Eintritt in die Silberlösung und namentlich am unteren Ende die nicht zu übersehende Färbung zeigen, d. h. die Röhre wird innen an der Wandung braun gefärbt, bei Antimon dunkler; jedoch rufen noch  $\frac{1}{10}$  Mg.  $\text{As}^2\text{O}^3$  so starke Reaction hervor, dass die ganze Flüssigkeit dunkel gefärbt erscheint.

Wer einmal sich die Mühe nimmt, dieses Verhalten bei kleinsten Mengen zu prüfen, wird sehr bald sich überzeugen, dass diese Reaction nicht weniger genau ist und weit sicherer als die Probe von Marsh!

Die weiteren Beweise für Antimon und Arsen fallen gleichzeitig mit der quantitativen Bestimmung zusammen, weshalb sie mit dieser gemeinsam erörtert werden, um Wiederholungen zu vermeiden.

#### Quantitative Bestimmung von Arsen durch Arsenwasserstoff und Silberlösung.

Im Eingange dieser Arbeit wurden die Zersetzungsformeln wiedergegeben, welche die Einwirkung von  $\text{H}^3\text{As}$  und  $\text{H}^3\text{Sb}$  auf Silberlösung erklären sollen. Dieselben drücken zwar im Allgemei-



nen den Vorgang aus, verlaufen aber nicht so glatt, dass man dieselben zur quantitativen Bestimmung unmittelbar verwenden könnte.

Bei dem Antimon wird ein guter Theil schon bei dem Zink metallisch abgeschieden, um so mehr, je stürmischer die Gasentwicklung verläuft; diese sofortige Abscheidung ist noch bedeutender bei Metallen, die eine stärkere chemische Thätigkeit äussern wie Zink, demnach bei Aluminium, Magnesium. Man sieht augenblicklich das sich völlig schwarz ausscheidende Antimonmetall, die Entwicklung des Antimonwasserstoffgases hört endlich auf oder geht noch unendlich langsam, nur in Spuren auftretend, vor sich. Von  $0,003 \text{ Sb}^2\text{O}^3$  erhielt ich bei dem Zink abgeschieden  $0,001$  Antimonmetall.

Das in die Silberlösung (salpetersaure) einströmende Antimonwasserstoffgas wird zwar vollständig zerlegt und  $\text{SbAg}^3$  abgeschieden, aber ein kleiner Theil Antimon befindet sich stets in Lösung, so dass das Antimon sowohl als Rückstand beim Zink, wie abgeschieden mit Silber, wie, wenn auch zum kleinsten Theile, in der Silberlösung gesucht werden musste.

Es versteht sich von selbst, dass Antimon wie Arsen nur in der Form gelöster Verbindungen, unter Vermeidung von Salpetersäure und von Sulfiden, zugefügt werden müssen, die hier angestellten Versuche wurden mit titrirter Brechweinsteinlösung bewerkstelligt.

Auch bei dem Arsen giebt die Reaction mit Silberlösung und  $\text{AsH}^3$  nicht unmittelbar Gelegenheit, die Menge des Arsens zu bestimmen. Ein, wenn auch hier wiederum sehr kleiner Theil von Arsen ist mit dem abgeschiedenen Silber verbunden und in der Flüssigkeit finden sich sowohl  $\text{As}^2\text{O}^3$ , wie  $\text{As}^2\text{O}^5$ . Dies beweisen sowohl die unmittelbaren Reactionen auf beide Oxydationsstufen des Arsens, wie auch die nicht völlig gleich bleibenden Mengen von metallischem Silber (arsenhaltigem?), welche abgeschieden werden. Es scheint, als ob die mehr oder minder rasche Gasentwicklung die Abscheidung des Silbers und die damit zusammenhängende Oxydation des Arsens beeinflussten. Jedenfalls kann man sehr leicht feststellen, dass bei längerem Stehen der mit  $\text{AsH}^3$  behandelten Silberlösung ununterbrochen weitere Veränderungen vor sich gehen, endlich wird sogar das abgeschiedene Silber wieder gelöst und man findet in der Flüssigkeit dann nur noch  $\text{As}^2\text{O}^5$ .

Dieser in der stark Salpetersäure haltenden Mischung leicht erklärliche Vorgang findet, wenn auch langsamer, bei neutraler Flüssigkeit ebenfalls statt.  $\text{As}^2\text{O}^3$  geht allmählich, sei es durch die Einwirkung der Salpetersäure, sei es durch weitere Reduction von Silber, in  $\text{As}^2\text{O}^5$  über; in neutraler Silberlösung löst sich natürlich Ag nicht wieder auf, nimmt aber durch weitere Abscheidung an Menge zu.

Die Reactionen auf  $\text{As}^2\text{O}^3$  und  $\text{As}^2\text{O}^5$  wurden dadurch festgestellt, dass nach Einwirkung von  $\text{AsH}^3$  auf  $\text{AgNO}^3$  sofort filtrirt wurde, das im Filtrat noch vorhandene Silber durch Salzsäure völlig entfernt und in dem dann erhaltenen Filtrate gab  $\text{H}^2\text{S}$  sowohl sofort den Niederschlag von  $\text{As}^2\text{S}^3$ , wie auch nach Entfernung dieser ersten Abscheidung bei längerem Stehen der von  $\text{As}^2\text{O}^3$  befreiten Flüssigkeit. Ferner gab die für die Phosphorsäure bestimmte Magnesiamischung, nach dem Neutralisiren mit  $\text{H}^3\text{N}$ , sowohl die bekannte Abscheidung der  $\text{As}^2\text{O}^5$ , jedoch enthielt das nach 12—24 Stunden entnommene Filtrat auch  $\text{As}^2\text{O}^3$ , welche nach dem Ansäuern durch  $\text{H}^2\text{S}$  nachgewiesen wurde. Endlich war auch die unmittelbare Fällung der arsenhaltigen Silberlösung durch Neutralisation eine solche, wie sie bei Gemengen von  $\text{As}^2\text{O}^3$  und  $\text{As}^2\text{O}^5$  aufzutreten pflegt.

Die vielfachsten Versuche, Silberlösungen von bestimmter Verdünnung zu wählen, mit mehr oder weniger Salpetersäure versetzt, ergaben dennoch keine genauen, unmittelbar brauchbaren Resultate, wird die Menge der Salpetersäure wesentlich verringert, so ist die Zersetzung von  $\text{AsH}^3$  leicht eine weniger vollständige u. s. w.

Deshalb wurde auf die directe Bestimmung sei es des gefällten Silbers oder von As oder Sb verzichtet, dagegen die nahe liegende, genaueste Reaction der  $\text{As}^2\text{O}^5$  auf Talkerdmischung in Anwendung gebracht, welche sofort die wünschenswertheste Genauigkeit erwieis.

Nachdem die Entwicklung von  $\text{AsH}^3$  beendet ist, was sehr leicht durch Klärung der vorher sehr stark getrüben, dunkelbraunschwarz gefärbten Flüssigkeit zu erkennen ist, wobei sich das abgeschiedene Silber ablagert, fügt man der fraglichen Silberflüssigkeit Salzsäure bis zum Vorwalten zu, wodurch sämmtliches noch im Uebermaass vorhandene Silber gefällt wird, giebt dann gleichzeitig etwas chloresures Kali zu und erwärmt, so dass Chlor vorwaltet, und hat dann auch die geringe Menge As, welche am Silber-

niederschlage haftete, in  $\text{As}^2\text{O}^5$  überführt. Man filtrirt das abgeschiedene Chlorsilber ab, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak und fügt dann sofort die Talkerdmischung zu.

Noch weit leichter und einfacher lässt sich jedoch diese Ueberführung in  $\text{As}^2\text{O}^5$  und Abscheidung des Silbers durch Bromwasser bewerkstelligen. Ich werde am Schlusse dieser Arbeit eine besondere Bromspritzenflasche angeben, mittelst welcher man thatsächlich fast ohne alle Beschwerde Bromwasser verwenden kann, jedoch auch sonst würde die Verwendung des Bromwassers vorzuziehen sein. In die mit  $\text{AsH}^3$  behandelte stark salpetersaure Silberflüssigkeit giebt man unmittelbar Bromwasser bis zum Vorwalten, was sehr leicht durch die hervortretende Bromfarbe erkennbar wird. Die in der Zeichnung des Apparates angegebenen Gläser *B* und *C* sind deshalb schon etwas weniger mit Silberlösung erfüllt, um für das Bromwasser noch genügend Raum zu geben. Man schüttelt oder rührt hierauf um, lässt einige Minuten stehen und filtrirt  $\text{AgBr}$  ab. Das vom Uebermaass des Broms etwas rothgelb gefärbte Filtrat versetzt man mit  $\text{H}^3\text{N}$  bis zum starken Vorwalten und hierauf mit der bekannten Phosphorsäuremischung von  $\text{MgCl}^2$ ,  $\text{H}^4\text{NCl} + \text{H}^3\text{N}$ , lässt 12—24 Stunden ruhig stehen, worauf die arsensaure Ammoniak-Talkerde auskrystallisirt ist.

Diese der Phosphorsäure völlig gleich verlaufende Reaction der Arsensäure ist so genau, dass man nach der angedeuteten Zeit selbst die Abscheidung von  $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$  Millig. Arsen scharf sehen kann, indem die Krystalle des Magnesiasalzes entweder an den Wandungen des Gefässes haften und hier, namentlich mit Loupe, zu beobachten sind, oder sie schwimmen einzeln auf der Oberfläche der Flüssigkeit herum. 1 Mg. Arsenik giebt eine so bedeutende Abscheidung, dass dieselbe schon quantitativ ermittelt werden kann. Bei der Einwirkung von Br im Uebermaass auf die Silberlösung bleibt übrigens eine Spur Silber in Lösung, welche sichtbar wird, wenn man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert; gleichzeitig wird etwas Brom frei, so dass wahrscheinlich unterbromige oder Bromsäure vorhanden ist, die diesen Reactionen entsprechen würden. Da die Abscheidung der Arsensäure aus ammoniakalischer Flüssigkeit stattfindet, hat diese Gegenwart von etwas Silber keinerlei Bedeutung.

Bei dieser Gasentwicklung sind nur 2—3 Stückchen granulirtes Zink nothwendig, und da keinerlei Verstärkungsmaassregeln

eintreten müssen und dürfen, so kann man ebenso gut Salzsäure, wie Schwefelsäure verwenden. Die Reinheit des entwickelten Gases wird durch das erste Durchströmen desselben durch die Silberlösung bestimmt und erst nach dieser Feststellung die auf As oder Sb zu prüfende Substanz durch die Trichterröhre oder in das geöffnete Entwicklungsglas eingeführt. Da man überhaupt nur sehr wenig Säure gebraucht, ist die Regelung des Gasstromes völlig in die Hand gegeben.

Die Beendigung der Entwicklung von  $\text{H}^3\text{As}$  oder  $\text{H}^3\text{Sb}$  erkennt man an der Klärung der Silberlösung und der Ablagerung des abgeschiedenen Silbers; man lässt den Gasstrom noch einige Minuten weiter durchströmen und kann dann durch Vorlage neuer Silberlösung leicht prüfen, ob sämtliches As übergetrieben war oder noch, in meist nicht mehr quantitativ bestimmbareren Spuren,  $\text{H}^3\text{As}$  entwickelt werde.

Bei 1—5 Mg.  $\text{As}^2\text{O}^3$  ist die vollständige Austreibung des As in 10—20 Minuten beendet.

Die Abscheidung der durch Br erzeugten  $\text{As}^2\text{O}^5$  wird durch die gleichzeitige Anwesenheit gleich geringer Mengen von Sb nicht beeinträchtigt, da dasselbe in der die Magnesiamischung enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Später folgende Beispiele werden dies beweisen.

Eine Mengenbestimmung des Antimons ist mir überhaupt auf diesem Wege nicht gelungen, weil, wie schon früher erwähnt, das Antimon sich theilweise bei dem Zink abscheidet, grösstentheils als  $\text{SbAg}^3$  durch Zersetzung von  $\text{H}^3\text{Sb}$  in Silberlösung sich niederschlägt, aber auch in Spuren noch in der überschüssigen Silberlösung nachgewiesen werden kann.

Durch Einwirkung des Uebermaasses von Br wird As sofort vollständig in  $\text{As}^2\text{O}^5$  verwandelt, mag es als  $\text{As}^2\text{O}^3$  in der Flüssigkeit vorhanden sein, oder in kleinen Mengen an Silber gebunden. Das Antimon erhielt ich bei gleicher Einwirkung von Br niemals vollständig wieder.

Für die Ermittlung des Arsens ist dieser Umstand nur ein erwünschter, indem von vornherein das so gleich sich verhaltende Sb getrennt wird, und zwar vollständig.

Den Niederschlag von arsensaurem Ammoniak-Talkerde bestimmt man mit grösster Genauigkeit nach dem Glühen als  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7$ , die Fehler, welche Ungeübteren bei der Bestimmung

auf getrocknetem Filter unterlaufen können, empfehlen diese Ermittlung, wie namentlich schon Puller (Fresen. Zeitschr. f. analyt. Chem. X. S. 64 u. s. w.) nachgewiesen hat. Man sammelt den durch Magnesiamischung erhaltenen Niederschlag nach 24stündigem Stehen, wäscht mit stark ammoniakalischen Wasser (1 : 3) vollständig aus, trocknet und verbrennt dann das Filter unter möglichstem Luftzutritt. Was vom Niederschlag vorher unmittelbar in den Glühtiegel gegeben werden konnte, wird vom Filter genommen. Bei dem Verbrennen des Filters, wie bei dem angehenden Erglühen des Niederschlages entwickelt sich stets und ganz unverkennbar der Knoblauchgeruch, welcher selbst die allerkleinsten Mengen As noch erkennen lässt. Man glüht schwach roth, bis zur vollständigen Verbrennung der Filterkohle. Diese Ermittlung giebt selbst bei einzelnen Millig. Arsenik noch sehr brauchbare Ergebnisse.

Bleibt in dem Entwicklungsgefässe noch Zink zurück, so genügt eine völlige Reinigung des Gefässes, sowie wiederholtes Schütteln des Zinks mit Wasser, um diesen Rest sofort zu neuer Bestimmung zu gebrauchen. Die zuerst entwickelten Gasmonen müssen ja ohnehin die Reinheit bezeugen.

Schon früher wurde erwähnt, dass selbst bei so kleinen Mengen von Antimon, wie 0,001 — 3 Metall durch das Zink im Entwicklungsgefässe abgeschieden werde, dies findet auch bei Arsen statt, wenn grössere Mengen vorhanden sind und eine stürmische Gasentwicklung unter oft sehr starker Wärmeentbindung eintritt. Deshalb giebt die bisherige Weise der Entwicklung von  $H^3As$  und  $H^3Sb$  in dem Apparate von Marsh keine quantitativ brauchbaren Resultate. Die hier erörterte Probe betrifft nur so kleine Mengen Arsen, einige Millig., jedoch habe ich auch wohl bis 20 Mg. in Anwendung gebracht und gute Ergebnisse erhalten. Da man aber bei Vorhandensein von viel Arsen durch Verdünnung sehr leicht die Menge willkürlich verringern kann, so beseitigt dies den Einwand, und dann handelt es sich in den wichtigsten Fällen fast stets erst um Entdeckung von Spuren. Dadurch, dass hier die Gasentwicklung nur sehr langsam und schwach stattfinden soll, wird bei kleinen Mengen von Arsen die Abscheidung des Arsens durch Zink vollständig umgangen und die Bestimmung von 1 Mg. Arsen kann sofort mit gleicher Genauigkeit qualitativ und quantitativ geschehen.



# Lösung von arseniger Säure in verdünnter Salzsäure.

2 C.C. der Lösung hatten nach mehrfachen Bestimmungen sowohl als  $\text{As}^2\text{S}^3$ , wie als  $\text{As}^2\text{O}^5$  mit Talkerdmischung einen Gehalt 0,0070  $\text{As}^2\text{O}^3$  ergeben.

I. 2 C.C. in die Entwicklung von H gegeben und die Silberlösung dann sofort mit Br behandelt, ergaben 0,0105 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,00667$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ .

II. Der gleiche Versuch ergab 0,0115  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,0073105$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ .

III. Desgl. 0,0110 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,006996$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ .

IV. gab genau die Mengen von III.

V. 4 C.C. derselben Lösung von arseniger Säure = 0,0140 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  ergaben in gleicher Probe 0,0195  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,0124$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  und

VI. derselbe Versuch 0,0205 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,0130$   $\text{As}^2\text{O}^3$ .

Beide Versuche (V. und VI.) wurden unterbrochen, als sich der Silberniederschlag im ersten vorgeschlagenen Gefässe abgelagert hatte, die zweite zur Sicherung vorgelegte Flasche enthielt keinerlei Abscheidung. Als jedoch nach der Bestimmung des As in der ersten Flasche die Entwicklung von H noch fortgesetzt und in neue Silberlösung das Gas geleitet wurde, entstand allmählich noch Abscheidung von Silber in sehr kleinen Mengen, welche die noch nicht völlig beendete Austreibung des Arsens bewiesen.

VII. 1 C.C. der Arsenlösung = 0,0035 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  gab, das Wasserstoffgas mit Salzsäure entwickelt, 0,0050 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,003180$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ .

VIII. Dieselbe Entwicklung mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt, führt zu völlig gleichem Ergebniss.

IX.  $\frac{1}{2}$  C.C. der Arsenlösung gaben in 2 Versuchen 0,0025 bis 0,0030  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,001509 - 0,001905$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ , Mittel = 0,001707 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ ; nach der Bestimmung waren 0,00175 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  in der titrirten Flüssigkeit.

Bei sämtlichen Versuchen waren 2 Flaschen Silberflüssigkeit vorgeschlagen, wie die Zeichnung es aufweist; es wurde abwechselnd tropfenweise Schwefelsäure oder Salzsäure zur Gasentwicklung verwendet, mit völlig gleichem Erfolge. Man hat nur darauf zu sehen, dass eine langsame, gleichmässige Gasentwicklung statt-

finde, welche man durch Zusatz von neuer Säure beliebig erneuern oder verstärken kann.

X. Ein Versuch mit nur 1 C.C. Arsenlösung = 0,0035 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  wurde mit sehr starker Gasentwicklung begleitet; es gelang sofort  $\text{AsH}^3$  in die zweite Vorlegeflasche zu treiben und wurden erhalten aus Flasche B 0,002 g., aus C 0,0030 g. in Summa 0,0050 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7$ , ganz wie bei Versuch VII. und VIII.

#### Lösung von Arsensäure.

Hierzu wurde arsensaures Ammoniak gewählt.

XI. Die Lösung unmittelbar mit Talkerdmischung gefällt, ergab in 2 C.C. 0,0675 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,04985$  g.  $\text{As}^2\text{O}^5$ .

XII. Dieselbe Menge mit Zink und Schwefelsäure behandelt und  $\text{AsH}^3$  durch Silberlösung zersetzt, ergab 0,0660 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,04874$   $\text{As}^2\text{O}^5$ .

Bei dieser verhältnissmässig grösseren Menge von Arsen wurde in beiden Vorlegeflaschen die Silberlösung reducirt, nachdem in der ersten Flasche sämmtliches Silber gefällt worden war; die nach der Klärung der Reaction fortgesetzte Wasserstoffgasentwicklung gab bei neuer Silberlösung noch nachträglich schwache Reaction, was den oben noch fehlenden 0,0015 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7$  entspricht.

XIII. Um die Genauigkeit auch bei grösseren Mengen Arsensäure zu prüfen, wurden 10 C.C. der Lösung in den Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht und bis zur völlig beendeten Austreibung von  $\text{H}^3\text{As}$  Silberlösung vorgeschlagen. Die hierauf erhaltene Menge  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7$  betrug 0,3430 g. = 0,2533 g.  $\text{As}^2\text{O}^5$  (für 2 C.C. = 0,05066 g.)

#### Gemenge von arseniger Säure und Antimonoxyd.

Es wurden die Lösungen von arseniger Säure in Salzsäure und Brechweinstein benutzt.

Die Brechweinsteinlösung enthielt in 1 C.C. 0,0034 g.  $\text{Sb}^2\text{O}^3$ , wie zwei völlig gleiche Ergebnisse liefernde Bestimmungen als  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  (in 10 C.C.) erwiesen hatten.

Wie schon früher bemerkt, hatten die Versuche, Antimon quantitativ zu bestimmen, keinen Erfolg; dieses Metall wird durch Zink oder ähnlich sich verhaltende Wasserstoffentwickler grossentheils abgeschieden und befindet sich dann im Gasentwicklungs-

gefässe. Qualitativ ist die Reaction auf Antimon durch Silberlösung eben so scharf, wie bei Arsen, d. h. unter allen Umständen entwickelt sich  $\text{H}^3\text{Sb}$  und wird durch die Abscheidung von schwarzem  $\text{Ag}^3\text{Sb}$  angezeigt. Ebenso wurde schon früher angegeben, dass bei Verwendung von 0,003  $\text{Sb}^2\text{O}^3$  d. h. 1 C.C. der Probe-  
flüssigkeit 0,001 g. Sb von dem metallischen Zink des Entwicklungsgefäss durch einfaches Schütteln mit Wasser erhalten werden konnte.

Die Aufmerksamkeit musste demgemäss auf die fragliche Beeinträchtigung der Bestimmung des Arsens in diesen kleinsten Mengen gerichtet werden.

XIV. 1 C.C. Arsen- und 1 C.C. Antimonoxydlösung gaben bei der Magnesiabestimmung 0,0050 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,003180$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  (cer. 0,0035), ganz wie Versuch VII. und VIII.

XV. 2 C.C. Arsenlösung mit 2 C.C. Antimonoxydlösung gab 0,0115  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,0073105$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  (ber. 0,0070), wie Versuch II.

Weitere Versuche in Abwechselung mit Salz- und Schwefelsäure führten zu völlig gleichen Ergebnissen. Hierbei wurde nach beendigter Fällung der vorgeschlagenen Silberlösung, d. h. der ruhigen Ablagerung des Silberniederschlags, Bromwasser zur Oxydation des Arsens wie Antimons benutzt. Die Verwendung von Bromwasser gestattet, ein Uebermaass desselben sofort durch die Farbe zu bemerken, so dass man fast gar keine überschüssige Säure erhält. Nach mehrfachen Versuchen mit Antimonoxydlösung allein oder im Gemenge mit Arsen ergab es sich, dass grössere Mengen Antimon auf dem Filter bleiben, wahrscheinlich ähnlich dem Algarothpulver als basisches Bromid gefällt, das Filtrat enthält stets sämmtliches Arsen, aber nur wenig Antimon, und letzteres wurde durch die Talkerdmischung nicht mit gefällt, so dass selbst grössere Mengen Antimon hierbei nicht störend wirken.

XVI. und XVII. 4 C.C. Arsenlösung und ebensoviel des Antimonoxydes ( $= 0,0140$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ ) gaben wie bei V. und VI, mit denen sie gleichzeitig angestellt wurden, 0,0195 und 0,0205 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,0124$  und 0,0130 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ ; auch hier sind die gleichen Einwände, wie dort, zu stellen.

Die Genauigkeit ist eigentlich weit grösser, wenn man die kleinen Mengen bedenkt, um deren Ermittlung es sich hier handelt. Die in Procenten scharf auftretenden Unterschiede betragen

in Wirklichkeit in der Wägung meist kaum 0,0010 g. und setzen daher schon sehr sorgfältige Wägung voraus, um nicht eine derartige geringe Schwankung übersehen zu lassen. Bei der Besprechung der Anwendung des Bromwassers für die Lösung werden noch mehrere Beweisstücke folgen. Berechnet man die Ausbeute in Procenten, so ergaben die genannten Versuche folgende Zahlen:

I. = 95,3. II. = 104. III. = 99,9. IV. = 99,9. V = 90. VI. = 93. VII. = 90,8. VIII. = 90,8. IX. = 100,4. X = 90,8. XII. = 90,8. XIII. = 100,16. XIV. = 90,8. XV. = 104,0. XVI. = 90. XVII. = 93.

Bei den meisten dieser Versuche genügen 0,0005 — 0,0010 g., um die Procentzahl zu erreichen.

### Beweisstücke für die gerichtliche Untersuchung.

Der hier befolgte Gang trägt von Beginn an eine grosse Sicherheit in sich.

Man scheidet auf übliche Weise das Arsen als Sulfid aus durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, behandelt demnach nöthigenfalls die auf Arsen zu prüfenden Stoffe mit chlorsaurem Kali in verdünnter Salzsäure haltender Lösung. Nach gehörigem, starken und bleibenden Ueberschuss von Chlor wird filtrirt und das Filtrat so lange gekocht, bis sämmtliches freie Chlor entfernt ist. Man fällt dann das Arsen entweder durch wiederholtes Einleiten von  $H^2S$  in die erwärmte Flüssigkeit, oder, nachdem man die erzeugte  $As^2O^5$  durch  $SO^2$  in  $As^2O^3$  verwandelt hat. Weit rascher kann dies bewerkstelligt werden, wenn man dem auch noch überschüssiges Chlor enthaltenden Filtrate sofort noch warm unterschwefligsaures Natron zufügt, wie auch schon Rose vorschlägt, bis schweflige Säure vorwaltet, hierauf leitet man noch  $H^2S$  ein, wodurch sofort alles Arsen gefällt wird, mit Schwefel; dies schadet jedoch bei der Verwendung von Bromwasser durchaus nichts.

Bromwasser liefert bei  $As^2S^3$  u. s. w. sofort  $As^2O^5$  und könnte man eben so gut sofort die Fällung durch Magnesiamischung gebrauchen. Will man jedoch vorher die Gegenwart von Arsen nach der hier erörterten Probe ermitteln, so verjagt man durch kurzes Erwärmen das Uebermaass von Brom und bringt hierauf die Flüssigkeit sofort in den Wasserstoffentwicklungsapparat.

Obleich durch die Fällung von  $\text{As}^2\text{S}^3$  schon P und die durch Brom erzeugte  $\text{P}^2\text{O}^5$  ausgeschlossen werden, so würde die Gegenwart der letzteren in der Wasserstoffgasentwicklung auch keinen nachtheiligen Einfluss ausüben können. Selbst bei sehr grossen Mengen von Schwefel kann man durch einige Male wiederholtes Aufgiessen von Bromwasser sämmtliches, in Spuren oder mehr vorhandenes Arsen in Lösung bringen.

Der früher erhobene Einwand der weniger genauen Bestimmung des Arsens als pyroarsensaure Talkerde wird auch durch diese Versuche hier widerlegt, ebenso aber auch die Genauigkeit der Bestimmung kleiner Mengen von Arsen durch die Entwicklung von  $\text{H}^3\text{As}$  erwiesen. Es ist völlig richtig, dass bei starker, namentlich unter Wärmeentwicklung stattfindender Darstellung von H stets As durch das Entwicklungsmetall in Substanz gefällt wird. Dieser sehr wichtige Fehler bleibt bei Antimon, verschwindet aber bei langsamer, schwacher Gasentwicklung bei Arsen vollständig. Die Schwankungen, welche obige Versuche enthalten, finden sich bei jeder Reihe von Bestimmungen, selbst nach den sogen. genauesten Methoden.

Die hier beanspruchte langsame und schwache Gasentwicklung gestattet, kleinere Gefässe zu verwenden, arbeitet nur mit sehr kleinen Mengen von Zink und Säure und erhält dadurch eine sehr bedeutend grössere Genauigkeit im Verlaufe. Durch das sofortige Vorschlagen von salpetersäurehaltender Silberlösung wird die Reinheit des Gases von Anfang an erwogen, nicht nur auf etwaigen Arsengehalt, sondern auch auf  $\text{H}^2\text{S}$  und  $\text{HCl}$  ausgedehnt und ein Uebersehen von As oder Sb ist unmöglich, da die Entwicklung des Gases ebenso ununterbrochen beobachtet wird.

In qualitativer Beziehung ist diese Silberprobe der bisher mehr gebräuchlichen von Marsh mindestens gleich genau, die Sicherheit aber unbedingt viel grösser. Wie häufig schäumt die, wegen der sonst leichter eintretenden Explosion, stets lebhaft zu unterhaltende Gasentwicklung der Marsh'schen Probe auf oder umgekehrt, wagt man es nicht, das Gas, wegen noch zu langsamer Gasentwicklung, anzuzünden; Spuren von Arsen, auf deren Nachweisung sehr oft ein besonderes Gewicht zu legen ist, entgehen dann sehr leicht der Feststellung. Bei der Silberprobe giebt die nie gestörte Leitung des Gases durch die Silberlösung den sicheren Anhalt, dass ein Uebersehen nicht eintreten kann. Die Ent-



wickelung ist langsam und mässig zu erhalten. Das Auftreten der Silberreaction, Abscheiden des mehr braun aussehenden Silbers bei Arsen und des schwarz gefärbten Antimonsilbers, geschieht aber bei den kleinsten Mengen eben so sichtbar, mindestens am Ende der in die erste Silberlösung eintauchenden Leitungsröhre. Diese in den äussersten Spuren hier allein auftretende Reaction kann immer noch dazu gebraucht werden, durch Annähern der betreffenden Leitungsröhre an eine Flamme die bekannte Arsenfärbung und gleichzeitig den Knoblauchgeruch hervorzurufen.

Färbt sich jedoch die Silberlösung selbst dunkel, und dies geschieht noch bei Mengen von  $\frac{1}{10}$  Millig. und weniger, so versetzt man nach Beendigung des Versuches die Silberlösung sofort mit einem Ueberschuss von Bromwasser, filtrirt nach kurzer Zeit, übersättigt mit Ammoniak und giebt Magnesiamischung zu. 1 Millig.  $\text{As}^2\text{O}^3$  ist meist sofort schon durch Auftreten der eigenthümlichen krystallinischen Abscheidung des Magnesiasalzes sichtbar und kann noch sehr gut quantitativ bestimmt werden. Da man jedoch etwa 12 Stunden diese Mischung ruhig stehen lässt, um die Bildung und Abscheidung der arsensauren Ammoniak-Magnesia zu vervollständigen, so entdeckt man selbst noch meist kleinere Mengen der letzteren, z. B. von  $\frac{1}{10}$  Millig.  $\text{As}^2\text{O}^3$  herührend, durch aufschwimmende einzelne Krystalle oder an den Wandungen sitzend, welche nöthigenfalls durch das Mikroskop näher festzustellen sind.

Die arsensaure Ammoniak-Talkerde wird abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltendem Wasser (1 : 3) und Trocknen, durch schwaches Glühen in Pyroarseniat verwandelt; erstere und letztere Verbindung können dem Protocoll als Beweisstücke beigelegt werden.

Bei 1 Millig. Arsen kann schon die quantitative Bestimmung mit der oben besprochenen Genauigkeit angewendet werden, bei den kleinsten, nicht mehr genau wägbaren Mengen tritt jedenfalls bei angehendem Glühen noch deutlichst bemerkbar der Knoblauchgeruch auf, so dass man bis jetzt 3 bestimmt beweisende Reactionen auf Arsen hat: 1) die Abscheidung des Silbers, 2) des Magnesiasalzes, 3) der Knoblauchgeruch bei dem Glühen.

Die bei der Probe von Marsh zu fertigenden Spiegel von Arsen oder Antimon gestatten aber auch eine grosse Menge von

schärfsten Beweisen für beide und sind diese Beziehungen bei der Tragweite der Nachweisungen mit grösster Schärfe ermittelt worden; deshalb erscheint es schon räthlich, diese Reaction nicht zu umgehen. Dieselbe kann auch hier sofort und mit aller Schärfe hervorgerufen werden.

Hierzu gebrauche ich die von Plattner empfohlenen Arsenikreductionsröhrchen von beistehender Form, Fig. II. Die Weite



Fig. II.

der Röhre beträgt in dem langen Theile etwa 1 Ctm., die Länge dieses gleichbleibenden Rohres etwa 12—15 Ctm., sodann wird nach leicht ersichtlicher Weise umbogen und ausgezogen und die Spitze offen gelassen. Etwa bei *A* wird die pyroarsensaure Magnesia angebracht und in einem Strome reinen Wasserstoffgases geglüht, bei *B* beginnt dann die Abscheidung des Arsenspiegels, jedoch ist es häufig nöthig, zwischen *A* und *B* nochmals zu glühen, um alles  $H^3As$  zu zerlegen. Zündet man das Gas an der Spitze an und glüht etwas weniger stark, so erhält man sofort die Arsenflamme und kann die Spiegel auf Porzellan hervorrufen, wie gewöhnlich. Bei dem Niederschlage von 1 Millig. Arsen herrührend wurden diese Beweise nicht nur einmal in beliebiger Zahl geliefert, sondern durch später erfolgtes wiederholtes Glühen des Rückstandes auch noch wiederholt die Arsenflamme hervorgerufen, leicht zu verstärken, wenn man dann den in dem kalten Theile der Röhre angelagerten Arsenspiegel theilweise verflüchtigt.

Glüht man endlich pyroarsensaure Magnesia mit Cyankalium in unten zugeschmolzener Röhre, so kann man sofort den Arsenspiegel in dem kalten Theile der Röhre herstellen, oder giebt man etwas davon in den Apparat nach Marsh oder den hier mehr empfohlenen mit Silberlösung, so ist jeden Augenblick Arsenwasserstoffgas wieder zu bereiten und zu beweisen, so dass sich gerade diese arsensaure Verbindung als Beweisstück sehr eignet, um sofort die bekannten Proben anzustellen.

Der hier vorgeschlagene Ersatz der Marsh'schen Probe durch die von Lassaigne zuerst beobachtete Silberreaction gestattet

sicher dieselbe qualitative Genauigkeit, eine weit sichere und leichtere Handhabung und wenn irgend angezeigt, die unmittelbare quantitative Bestimmung selbst kleinster Mengen von Arsen.

Sollen beispielsweise eine Säure, rohe Salzsäure oder reine in grösserer Menge auf Arsen geprüft werden, so genügt entweder der unmittelbare Zusatz der Säure zur Wasserstoffgasentwicklung oder sollen grössere Mengen zur Verwendung gelangen, so neutralisirt man vorher mit Natron, um die Wirkung der Säure an und für sich zu heben. Sofort kann man durch Maasstheilung die Mengenbestimmung vornehmen und bei einigermaassen fraglicher Lage, ob die Reaction auch nur von Arsen herrühre, wird die, die Abscheidung enthaltende Silberlösung mit Brom behandelt und die Arsensäure durch die eben so genaue Magnesiareaction erwiesen. Verzichtet man auf die quantitative Bestimmung, so ist die Silberreaction an und für sich eben so beweisend, als die Arsenflecken mit dem Apparate nach Marsh erhalten.

#### Zersetzung der Sulfide und namentlich des Schwefelarsens mittelst Brom.

Diese in der vorangehenden Abhandlung mehrfach erwähnte Verwendung bietet so grosse Erleichterung, besonders für den vorliegenden Zweck der Ermittlung und Bestimmung des Arsens, dass sie den bisher üblichen Verfahren stets vorzuziehen sein dürfte. Die Zersetzung des Schwefelarsens und Ueberführung in Arsensäure geschah bisher namentlich durch Einwirkung starker Salpetersäure und Entfernen der letzteren durch Abdampfen mit reiner Schwefelsäure oder vorherigem Verpuffen mit einer Salpetermischung und wiederum folgender Behandlung mit Schwefelsäure, um für die Zwecke der nachfolgenden Wasserstoffentwicklung die Salpetersäure vollständig zu entfernen.

Wie ich in einer früheren Abhandlung (Arch. d. Pharm. 1874. Bd. 205. S. 1. u. f.) schon dargethan habe, löst oder zersetzt und oxydirt Brom selbst Kupferkies, Fahlerz u. dergl. Mineralien in aller kürzester Zeit, noch weit leichter aber gefällte Sulfide, frisch oder nach längerem Liegen. Selbst  $\text{HgS}$  oder andere schwerer angreifbare Schwefelmetalle gehen rasch in Zersetzung über und der Schwefel derselben kann sofort als Schwefelsäure bestimmt werden. Schwefel in Substanz leistet etwas mehr Widerstand, frisch gefällter Schwefel, wie z. B. aus unterschwefligsauren Salzen

oder Schwefelwasserstoff, wird jedoch in wenigen Augenblicken zu  $\text{SO}^3$  oxydirt und kann mit aller Schärfe bestimmt werden.

Hat man feste Sulfide, so giebt man wenig Wasser darauf und dann Brom zu, wie ich an bemerktem Orte auseinanderzusetzen versuchte, gefällte Sulfide werden sofort von Bromwasser oxydirt. Man spritzt Bromwasser alsbald auf das, den Schwefelniederschlag enthaltende Filter, das Filtrat ergibt augenblicklich das Bromid des Metalles und Schwefelsäure; durch die hervortretende Färbung des Bromwassers kann man stets das Uebermaass an Brom erkennen, bei grössern Mengen Sulfid giesst man das Bromwasser öfter auf das Filter zurück und nimmt nöthigenfalls noch mehr, bis zum bleibenden Uebermaass. Die Sulfide gehen zuerst in Zersetzung über, der überschüssig vorhandene Schwefel bleibt zurück und scheidet sich so von selbst. Häufig nimmt letzterer in kleinen Theilchen eine lebhaft rothe Farbe an. Fast am Leichtesten geht  $\text{As}^2\text{S}^3$  in  $\text{As}^2\text{O}^5$  über und kann so vom Schwefel geschieden werden.

Die Unannehmlichkeit, mit Brom zu arbeiten, wird durch den Gewinn an Zeit und Einfachheit im Verfahren reichlich aufgewogen und gebrauche ich

Bromwasser überhaupt als Lösungsmittel der Sulfide bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse. Um jedoch die Beschwerden mit Brom

möglichst zu mildern, habe ich mir eine besondere Bromspritze fertigen lassen, welche die Anwendung bedeutend erleichtert. Dieselbe ist von nachstehender Einrichtung.

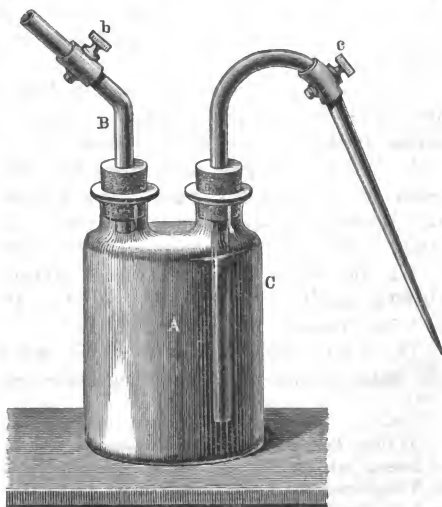


Fig. III.

*A* ist eine zweihalsige (Woulff'sche) Flasche, in deren Oeffnungen 2 Röhren, *B* und *C*, eingeschliffen sind, genau von der Form bei gewöhnlichen Spritzflaschen. Die Röhre *C* muss etwas weiter vom Boden abstehen, um für das untenstehende Brom Raum zu haben. *B* und *C* sind mit leicht beweglichen Glashähnen versehen. Man öffnet und schliesst zuerst *C*, während man bei *B* bläst und während des Blasens öffnet und schliesst. So handhabt man das Bromwasser ohne jede Belästigung.<sup>1</sup>

Hat man in den Filtraten die Bromide mit etwas überschüssigem Brom gelöst, so genügt gelindes, aber etwas anhaltendes Erwärmen, um das Uebermaass vom Brom zu entfernen. Gestattet jedoch die weitere Scheidung, wie hier die Fällung von  $\text{As}^2\text{O}^5$  durch Magnesiamischung, die Anwendung von Ammoniak, so fügt man sofort dieses zu, das Brom entwickelt N und die weitere Fällung kann sofort bewirkt werden.

Die früher benutzten Lösungen von  $\text{As}^2\text{O}^3$  und  $\text{As}^2\text{O}^5$  dienten gleichzeitig hier zu Controlversuchen über die Genauigkeit der Bromirung des gefällten Schwefelarsen. Die Lösung der arsenigen Säure, welche bei den ersten Versuchen in 2 C.C. 0,0070 g.  $\text{As}^2\text{O}^3$  enthielt, hatte lange Zeit in offener Flasche gestanden und war dadurch stärker geworden, denn nunmehr wurden folgende Bestimmungen erhalten:

I. 2 C.C. wurden unmittelbar mit  $\text{H}^2\text{S}$  behandelt und das gefällte  $\text{As}^2\text{S}^3$  auf gewogenem Filter gesammelt und gewogen. Es wurden erhalten 0,010 g.  $\text{As}^2\text{S}^3 = 0,0804$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3$ .

II. 2 C.C. derselben Lösung wurden wiederum durch  $\text{H}^2\text{S}$  gefällt, der Niederschlag jedoch durch Bromwasser zersetzt und  $\text{As}^2\text{O}^5$  mittelst Talkerdmischung bestimmt. Es wurden erhalten 0,0125 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,00795$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3 = 98,88$  Proc.

III. Der völlig gleich verlaufende Versuch, wie II, ergab 0,0130 g.  $\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 = 0,08268$  g.  $\text{As}^2\text{O}^3 = 102,8$  Proc.; das Mittel beider Versuche beträgt = 100,84 Proc.

IV. 2 C.C. derselben Lösung wurden mit 2 C.C. der gleichfalls früher benutzten Brechweinsteinlösung gemischt und in die

---

1) Diese Bromspritzflaschen stellen mir Wilhelm Walther in Stützerbach bei Ilmenau sehr gut her, gleichzeitig mit 2 eingeschliffenen Stöpseln, welche bei Nichtgebrauch der Flasche zum Schlusse der Oeffnungen, unter Entfernung der Spritzröhren, dienen.

Wasserstoffentwicklung mit vorgeschlagener Silberlösung gebracht. Es wurden schliesslich erhalten 0,0115 g.  $\text{Mg}^2 \text{As}^2 \text{O}^7 = 0,0073105 \text{ g. As}^2 \text{O}^3 = 90,93 \text{ Proc.}$

V. Die gut verschlossen aufbewahrte Lösung von  $\text{As}^2 \text{O}^5$  enthielt nach früherer, unmittelbarer Bestimmung durch Magnesia-mischung in 2 C.C. 0,04985 g.  $\text{As}^2 \text{O}^5$ . Diese Menge wurde durch wiederholtes, längeres Einleiten von  $\text{H}^2 \text{S}$  vollständig ausgefällt als  $\text{As}^2 \text{S}^3 + \text{S}^2$ . Der Niederschlag trocknete nach dem Abfiltriren aus und wurde trocken mit Bromwasser auf dem Filter behandelt.  $\text{As}^2 \text{S}^3$  löste sich sofort auf und sämmtlicher Schwefel bei einige Mal wiederholtem Rückgiessen bis auf einige wenige stark rothe Pünktchen mit. Die Fällung des Filtrates mit Talkerdemischung ergab 0,0685 g.  $\text{Mg}^2 \text{As}^2 \text{O}^7 = 0,05058 \text{ g. As}^2 \text{O}^5 = 101,4 \text{ Proc.}$

Diese procentischen Unterschiede beruhen jedoch, wie man sieht, nur auf Millig. von Substanz, Fehler, wie sie bei jeder Mengenbestimmung leicht unterlaufen können.

Hat man Arsenbromid in wässriger Lösung mit überschüssigem Brom, so genügt, wie schon erwähnt, ein schwaches, etwas anhaltendes Erwärmen, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen, verdunstet man aber die Bromidlösung, so scheint dieselbe ebenso wie bei der entsprechenden Chlorverbindung zu zerfallen und endlich verdunstet As, wahrscheinlich als  $\text{AsBr}^3$  vollständig, völlig wie bei  $\text{AsCl}^3$ . Man kann aber die bromhaltende Arsenlösung sofort in die Wasserstoffentwicklung einführen, das freie Brom wird durch Zink gebunden und nun beginnt alsbald die Entwicklung von  $\text{H}^3 \text{As}$  ohne jede Störung.

---

## Zur Praxis der mikroskopischen Fleischschau.

Von Paul Horn, Apotheker in Waren.

Seit dem ersten Auftreten der Trichinose in grösserem Maassstabe hat sich die Erkenntniss von der Nothwendigkeit einer mikroskopischen Fleischschau immer mehr und mehr Bahn gebrochen und in immer wachsendem Umfang ist dieselbe meistens durch Polizeiverordnungen in den verschiedensten Ortschaften wenigstens für die Schlächter und Fleischwaarenhändler obligatorisch gemacht worden. Es steht nun, wie man hört, ein Reichsgesetz in Aussicht, welches die mikrosk. Fleischschau für das ganze Reichsgebiet obligatorisch machen wird. Dass durch die Fleischschau in der Weise, wie

dieselbe bisher geübt wurde, viel Unheil verhindert ist, steht unzweifelhaft fest; denn die Fälle, in welchen durch untersuchtes Fleisch noch Trichinose veranlasst worden ist, dürften denen gegenüber, in welchen dieselbe durch Untersuchung verhindert wurde, doch derartig nachstehen, dass dadurch der Werth der Fleischschau in keinem Falle in Frage gestellt werden kann, wie das wohl hin und wieder, z. B. in der Gartenlaube dieses Jahres No. 5 versucht ist. Dass allerdings solche Fälle zu verzeichnen sind, kann nicht bestritten werden und dürften dieselben wohl weniger auf Untüchtigkeit oder Leichtfertigkeit der Untersucher, als vielmehr auf die nicht für alle Fälle genügende gewöhnlich geübte Untersuchungsmethode zu schieben sein. Dass über die Menge des zu untersuchenden Fleisches die Ansichten sehr auseinander gehen und dass die meisten amtlichen Instructionen hierüber wenig präzise Anweisungen enthalten, constatirt bereits ein Aufsatz „Aus der Praxis der mikroskopischen Fleischschau“ in No. 2 der Zeitschrift für mikroskopische Fleischschau und populäre Mikroskopie, wie auch in demselben darauf hingewiesen wird, dass man die Menge des Untersuchungsmaterials nicht zu gering bemessen dürfe, ohne die Zuverlässigkeit der Untersuchung wesentlich zu beeinträchtigen. Wie nothwendig es ist, grössere Fleischmengen, als es meistentheils geschieht, zu untersuchen, um die erreichbare Sicherheit der Untersuchung zu erhalten, davon hatte ich selbst vor Kurzem Gelegenheit mich zu überzeugen. Ich untersuchte ein verhältnissmässig schwach inficirtes Schwein, von welchem ich bereits 70 bis 90 □ Ctm. Präparatfläche durchgesehen hatte, bevor ich die erste Trichine auffand, ein Quantum, welches vielfach nicht zur Untersuchung gelangt, weil das Untersuchen dieser Fleischmenge mit dem Compositum bei einer 50fachen Vergrösserung schon zu lange Zeit erfordert. Weshalb nun aber alle mir bis dahin bekannt gewordenen amtlichen Anweisungen, welche diesen Punkt überhaupt berühren, eine so starke Vergrösserung vorschreiben, ist mir unerklärlich, da es möglich ist, Trichinen, nicht allein verkalkte, diese sieht man ja schon mit unbewaffnetem Auge, sondern auch frisch eingekapselte und noch in der Einkapselung begriffene, bei 10facher Vergrösserung zu erkennen und eine 15fache schon genügt, um den Wurm in der Cyste vollkommen klar zu sehen. Allerdings wenn man die verschiedenen Anleitungen zur Benutzung des Mikroskopes über diesen Punkt befragt, so findet sich auch hier immer

noch eine 50fache, selten eine 30fache (Hager) als Minimalvergrößerung angegeben. Ob nun die amtliche Forderung sich auf diese Angaben stützt, oder ob diese Angaben der amtlichen Forderung zur Liebe gemacht werden, will ich nicht entscheiden, jedenfalls steht soviel fest, dass die gewöhnlich zur Trichinenschau angewendete Vergrößerung selten unter eine 50fache herabgeht, obgleich schon Leuckart in seinen „Untersuchungen über *Trichina spiralis*“, 2. Auflage 1866, pag. 109 sagt: „Ja es bedarf dazu nicht einmal eines zusammengesetzten Mikroskopes. Schon eine Stativlupe mit 16 — 15 maliger Linearvergrößerung reicht dazu aus. Allerdings fallen die Trichinen bei Anwendung eines derartigen Instrumentes weniger in die Augen, aber sie erscheinen (namentlich bei der stärkeren Vergrößerung) immer noch gross genug, um nicht bloss deutlich gesehen, sondern auch mit Bestimmtheit erkannt zu werden. Dabei hat die Anwendung der Stativlupe den Vortheil, dass sie sich leichter erlernen lässt, als der Gebrauch des Mikroskopes, das überdies für den weniger Geübten wegen der Schwierigkeit, die Bilder richtig zu deuten, eine Quelle von mancherlei Irrthümern abgiebt. Die bedeutende Grösse des Gesichtsfeldes, welche weiter zu Gunsten der Lupenvergrößerung spricht, will ich nicht einmal in Anschlag bringen, obwohl das am Ende für die Untersuchung doch auch nicht gleichgültig ist. Meines Erachtens wird die Stativlupe als Erkennungsmittel der Trichinen bei der Fleischschau bis jetzt noch viel zu wenig berücksichtigt. Wenn man auch dem Mikroskope im Allgemeinen mit Recht den Vorzug giebt, so ist es doch übertrieben, dasselbe als die einzig entscheidende Instanz zu betrachten und unbedingt für Jedermann zu empfehlen.“

\* Aus diesen Ausführungen geht hervor, dass die gesetzliche Forderung einer 50fachen Vergrößerung für die Ausübung der Trichinenschau in keiner Weise sich wissenschaftlich begründen lässt, ebensowenig als die andere Forderung, ein zusammengesetztes Mikroskop für die Untersuchung zu verwenden. Dass die Trichinen bei Anwendung einer 16fachen Vergrößerung weniger in die Augen fallen, wie Leuckart schreibt, glaube ich lediglich dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass wir gewohnt sind, dieselben bei stärkeren Vergrößerungen zu betrachten, wenigstens vermag ich jetzt, nachdem ich bereits Jahre lang mit einer aplanatischen Lupe von Zeiss (Vergrößerung 15 fach) die Trichinenschau aus-



geübt habe, für frisches Fleisch, wie es ja dem Fleischschauer in den meisten Fällen vorliegen wird, einen Unterschied in der Augenfähigkeit des Objectes nicht mehr wahrzunehmen.

Etwas schwieriger gestaltet sich die Sache allerdings bei geräuchertem Fleisch, indess auch hier ist bei genügender Aufmerksamkeit ein Uebersehen kaum möglich. Nach meinen Erfahrungen gelingt es übrigens weit leichter, einem Laien die Trichinen bei der schwachen Lupenvergrößerung zu zeigen, als unter dem Compositum, vielleicht aus dem Grunde, weil das Sehen mit dem Mikroskop schon immer eine gewisse Uebung voraussetzt, erlernt werden muss, was bei einer Stativlupe kaum nöthig ist.

Schwache Vergrößerungen lassen sich allerdings auch am Compositum erreichen und habe ich einige Jahre lang ein System *a* von Zeiss mit Ocular 2 in Gebrauch gehabt. Diese Combination ergibt circa eine 20fache Linearvergrößerung und lässt einen Raum von circa 36 □ mm. überblicken. Die übliche 50fache Vergrößerung zeigt meistens nur ein Gesichtsfeld von 4 □ mm. Es ist also durch diese geringere Vergrößerung ein bedeutender Gewinn insofern erzielt, als ich einen Raum des Objectes mit einem Mal überblicke, den ich bei der stärkeren Vergrößerung erst durch 9malige Verschiebung abgesucht haben würde. Nichtsdestoweniger bin ich hierbei nicht stehen geblieben, sondern zum Simplex zurückgekehrt, mit welchem ich im Jahre 1865 meine Laufbahn als Trichinenschauer begonnen hatte. Die von mir jetzt benutzte aplanatische Lupe mit 15facher Vergrößerung lässt ein Gesichtsfeld von circa 100 □ mm. überblicken und giebt ja nun schon eine einfache Vergleichung an die Hand, wie viel günstiger für eine schnelle Untersuchung grösserer Präparatmengen dieses Instrument sich stellt. Aber nicht allein das grössere Gesichtsfeld war es, was mich nach längerer Zeit wieder zur Lupe greifen liess, sondern weit mehr ein anderer Umstand, welcher mir für die Praxis der Untersuchung von der grössten Wichtigkeit zu sein scheint.

Wenn das Gesichtsfeld eines Simplex und eines Compositums verglichen wird, so fällt sofort auf, dass man durch die Lupe nicht nur diejenige Fläche zu übersehen vermag, welche zu überblicken ist, wenn Augen- und Lupenaxe sich in derselben Richtung befinden, sondern dass man nach allen Seiten hin einen weiteren Theil der Präparatfläche zu überschauen vermag, wenn Augen- und Lin-

senaxe einen Winkel mit einander bilden. Bei dem Compositum liegt die Sache anders. Wenn der dem Auge sich darbietende Theil des Präparates z. B. 4 □ mm. beträgt, so übersieht man nur diese 4 □ mm., man mag das Auge stellen wie man will. Diese Thatsache ist sehr leicht zu constatiren, wenn als Object ein Millimeternetz auf einem Stückchen Carton angewendet wird, ein Object, welches sich jeder mit wenig Mühe anfertigen kann. Die Erscheinung erklärt sich leicht aus der Construction der beiden Instrumente. Während die Lupe den Gegenstand selbst nur unter einem vergrößerten Sehwinkel zeigt, demgemäss fast dieselben Bedingungen darbietet, als das Sehen mit unbewaffnetem Auge, erblicken wir durch das Mikroskop nur denjenigen Theil des durch das Objectiv entworfenen Luftbildes des Gegenstandes, welcher von dem Ocular aufgenommen werden kann, und hierin tritt keine Aenderung ein, wenn wir das Auge in einen Winkel zur Achse des Instrumentes stellen, während durch Schiefstellung der Augenachse beim Simplex ein weiter liegender Theil des Objectes sichtbar wird. Das Gesichtsfeld des Mikroskop ist ein durch das Ocular scharf begrenztes, während das Gesichtsfeld der einfachen Linse ein allerdings ebenfalls begrenztes aber nicht gegen das nächstfolgende scharf abgesetztes, ist. Sowohl in Dippels Das Mikroskop pag. 23, als auch in Hager's gleichnamigem Buch, 4. Aufl. pag. 6 ist die durch das Ocular bedingte Begrenzung des Gesichtsfeldes beim Compositum auseinandergesetzt und durch Zeichnungen erläutert.

Dieser Umstand ist für die praktische Ausübung der Fleischschau von grossem Werth, weil dadurch verhindert wird, dass irgend ein Theil der Präparatfläche dem Beobachter entgehen kann, ein systematisches Fortbewegen derselben natürlich vorausgesetzt. Es ist zwar unzweifelhaft möglich, dass man bei einiger Ausdauer am Compositum ebenfalls zu einer grossen Geschicklichkeit der Präparatführung gelangen kann, indess glaube ich kaum, dass dieselbe bis zu einer solchen Vollkommenheit auszubilden ist, dass man mit Gewissheit sagen könnte, jede Stelle hat das scharf abgegrenzte Gesichtsfeld des Instrumentes passirt. Jedenfalls glaube ich, dass die Gefahr, nicht alle Stellen des zu durchsuchenden Objectes in dem Gesichtsfeld gehabt zu haben, nicht so gering ist, als man von mancher Seite anzunehmen pflegt. Ich glaube mir in dieser Sache wohl ein Urtheil erlauben zu dürfen, da eine

fast 14jährige Praxis als Fleischschauer hinter mir liegt und ich nicht grade unerfahren im Gebrauch der nöthigen Instrumente war, als ich diese Thätigkeit begann; im Gegentheil, ich hatte eine gewisse Gewandtheit und Uebung in der Führung der Objectplatte beim Aufsuchen von Diatomaceen und anderer kleiner Gegenstände erlangt, welche eben nicht jeder angehende Fleischschauer mitzubringen pflegt. Aber noch überzeugender, als das aus meiner Erfahrung geschöpfte Urtheil, dürften die in der Pharmaceutischen Zeitung 1879, No. 62, pag. 473 mitgetheilten Versuche, welche in der Werkstatt von Franz Schmidt und Hänsch in Berlin angestellt sind, sprechen.

Es wurden als Objecte Photographien von 1 Quadratfuss grossen Tafeln, welche mit den Zahlen von 1 bis 1000 beschrieben waren, angewendet. Die Photographien waren 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  Quadratzoll gross. Bei der Durchsuchung dieser Objecte wurden die im Gesichtsfeld erscheinenden Zahlen notirt und es stellte sich hierbei heraus, dass durchschnittlich 300 % der Zahlen gar nicht gesehen worden waren, obgleich gewandte Mikroskopiker arbeiteten, während andererseits eine grosse Menge derselben doppelt und dreifach in das Gesichtsfeld rückten.

Dass diese Möglichkeit des Uebersehens als ein Mangel der Untersuchungsmethode von verschiedenen Seiten empfunden worden ist, zeigen die schon seit Jahren gemachten Anstrengungen der Optiker, eine für die praktische Fleischschau verwendbare mechanische Schiebevorrichtung herzustellen, ein Bemühen, welches meines Erachtens durchaus von Seiten der Fleischschauer dankend anzuerkennen ist, wenn man an der amtlich geforderten starken Vergrösserung festhalten will und nicht vorzieht, die wissenschaftlich rationellere und praktisch leichter durchführbare Untersuchung durch die Stativlupe anzunehmen, wodurch dann allerdings dem Fleischschauer diese Apparate unnöthig werden.

Ein weiterer Grund für die Annahme der Stativlupe als Untersuchungsinstrument ist in meinen Augen aber die Möglichkeit, in verhältnissmässig kurzer Zeit solche Präparatflächen zu bewältigen, wie das am Compositum in derselben Zeit nicht möglich ist, selbst wenn man auch zu 20facher Vergrösserung herabsteigen wollte. Dass man die Präparatfläche nicht zu gering nehmen darf, wird fast allgemein anerkannt und wird z. B. von Tiemann in seinem Leitfaden für die praktische mikroskopische Untersuchung des

Schweinefleisches auf Trichinen pag. 20 eine Fleischfläche von  $22\frac{1}{2}$  □ Zoll verlangt, während in der Zeitschrift für mikroskopische Fleischschau No. 4 pag. 26, 12—15 □ " als genügend erachtet werden, also circa 150 und 100 □ Ctm. Ich selbst untersuche schon seit 1875 von jedem Schwein circa 130—140 Ctm. Präparatfläche und zwar mit dem Simplex in ungefähr 15 Minuten, während ich früher mit dem Compositum 30 bis 40 Minuten für dieselbe Fläche gebrauchte, und wenn ich auch bei der früher geübten Methode vor dem Uebersehen von Trichinen bewahrt geblieben bin, so bin ich doch niemals dessen vollständig sicher gewesen, dass ich wirklich jede Stelle des Präparates im Gesichtsfelde gehabt hätte. Diese Sicherheit würden jene mechanischen Schiebevorrichtungen gewähren können, mit dem geringsten Zeitaufwand die von Schieck und Wächter construirten, soweit sich das theoretisch feststellen lässt. Dieselben für die Fleischschau praktisch anzuwenden, habe ich bei meiner Untersuchungsweise keinen Anlass gehabt und eine Gelegenheit mich von der praktischen Brauchbarkeit dieser und anderer ähnlichen Vorrichtungen zu überzeugen, hat sich mir bis jetzt noch nicht geboten. Dass aber eine Präparatfläche von 130 □ Ctm. genügend ist, um selbst bei sehr schwach inficirten Schweinen die Trichinen aufzufinden, die rationelle Entnahme der Fleischproben natürlich vorausgesetzt, möchte ich nach meinen Erfahrungen entschieden annehmen, auch Tiemann, über dessen Forderungen, soweit mir bekannt, Niemand hinausgegangen ist, sagt in dem oben citirten Schriftchen pag 21, dass, wenn er nicht innerhalb der ersten 200 Präparate, die Gesamtfläche zu 250 Präparaten gerechnet, Trichinen fand, dann das Thier stets trichinenfrei war.

Nachdem wir nun die Frage, wie soll untersucht werden, um eine genügende Sicherheit gegen die Trichinose bieten zu können, beantwortet haben, treten wir der ebenfalls sehr wichtigen Frage nahe: welche Muskelparthien sind zu untersuchen? Ueber die Verbreitung der Trichinen im Schwein sind eine Reihe Mittheilungen in der bezüglichen Literatur vorhanden, welche einstimmig den Zwerchfellmuskel als eine in jedem Fall stark inficirte Parthie bezeichnen. Leuckart, Kuhn und Tiemann legen gleichmässig ein Hauptgewicht auf die Untersuchung grade dieser Lokalität. Tiemann theilt pag. 20 seines Leitfadens Zahlen mit, welche den Kiefernmuskel, den Zwerchfellmuskel und den Lendenmuskel als die

stärkst inficirten erscheinen lassen und will die Untersuchung **auf** Zwerchfell- und Lendenmuskel beschränkt wissen, während Leuckart *Trichina spiralis* pag. 106 das Zwerchfell, sowie die Muskeln **der** Schulter- und Lendengegend als zur Untersuchung besonders geeignet hervorhebt. Sehr eingehende, systematische Untersuchungen nach dieser Seite hin sind in den Mittheil. a. d. thierärztl. Praxis im preuss. Staate, IV. Jahrg., neue Folge pag. 99 von dem Depart.-Thierarzt Johon und dem Rossarzt Maximilian veröffentlicht worden, welche ich nach einem Referat der Pharmaceut. Centralhalle No. 3 dieses Jahrganges pag. 28 mittheile. Von 4 mit Trichinen behafteten Schweinen wurden die nachfolgenden Muskelparthien in der Weise untersucht, dass von jeder die angegebene Zahl von circa 2 Ctm. langen und 1 Ctm. breiten Präparaten angefertigt und die darin enthaltenen Trichinen sorgfältig gezählt wurden.

Hierbei fanden sich in Schwein	No. 1 in 80 Präp.	No. 2 in 60 Präp.	No. 3 in 40 Präp.	No. 4 in 20 Präp.
a) vom Zwerchfellpfeiler .	12 Trich.	10 Trich.	40 Trich.	40 Trich.
b) vom Zwerchfellmuskel .	4 -	6 -	25 -	30 -
c) von den Kehlkopfmuskeln . . . . .	1 -	2 -	4 -	10 -
d) von den Zwischenrippenmuskeln . . . . .	— -	— -	6 -	10 -
e) von den Zungenmuskeln .	— -	— -	8 -	6 -
f) von den Halsmuskeln .	— -	— -	2 -	v. den Muskelnd. Oberschenkels 2 Trich.
g) von den Muskeln des Auges und des Oberschenkels . . . . .	— -	— -		

Die Zahlen zeigen in überzeugendster Weise, dass den Zwerchfellpfeilern die Untersuchungsproben entnommen werden müssen und dass bei der oben geforderten Präparatfläche von 130 □ Ctm. die Trichinen selbst in den ungünstigsten Fällen gefunden werden können. Ich entnahm schon seit Jahren die Präparate hauptsächlich dem Zwerchfellmuskel und den Zwerchfellpfeilern, den sogenannten Nierenzapfen der Schlächter, und nur diesem Umstande habe ich es zu danken, dass in dem Eingangs erwähnten, ungünstigsten in meiner Praxis vorgekommenen Fall, die Trichinen entdeckt werden konnten. Es wurden in 130 □ Ctm. Präparatfläche, von der circa 52 □ Ctm. auf die Zwerchfellpfeiler kamen, nur 3 Trichinen

gefunden. Die oben mitgetheilten Zahlen zeigen aber auch ferner, dass es nicht nöthig ist, von anderen Stellen Proben zu entnehmen, sondern dass die Untersuchung entschieden an Sicherheit gewinnt, wenn nur diese eine Lokalität, aber in umfänglicherer Weise untersucht wird.

Wenn ich diese den landläufigen Anschauungen über die mikroskopische Fleischschau nicht ganz entsprechenden Mittheilungen, welche aber, das bitte ich zu berücksichtigen, nicht theoretisch construirt, sondern der Ausdruck meiner praktischen Erfahrungen auf diesem Gebiet sind, hier der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht das hauptsächlich aus dem Grunde, die bereits von Leuckart und später von Tiemann befürwortete Einführung der Stativlupe als Untersuchungsinstrument meinen Fachgenossen, welche vielleicht in den meisten Orten des Reiches als Fleischschauer fungiren, zur Erwägung und weiteren Prüfung zu unterbreiten. Ich glaube, dass die Sicherheit und Schnelligkeit der Untersuchung nur gewinnen kann und bin weiter fest überzeugt, dass der, welcher gleich mir nur die erste Scheu vor der schwachen Vergrößerung und der nur scheinbar verminderten Deutlichkeit des Objectes überwunden hat, gewiss die Vorzüge dieses Instrumentes bei der Fleischschau dem Compositum gegenüber anerkennen wird.

## Eine neue Verunreinigung des *Natrum bicarbonicum*.

Von A. Koster, Apotheker in Bitburg.

Ich erhielt vor einiger Zeit ein Fässchen *Natr. bicarbonic. anglic. plv.* Dasselbe hielt bei der Untersuchung alle Proben, welche die Pharmacopöe angiebt, gut aus, auch die Probe auf Monocarbonat mit schwefelsaurer Magnesia, welche ich zur Belehrung meines Lehrlings vornahm, gab ein gutes Resultat.

Bei der Probe auf Monocarbonat mit Quecksilberchlorid, wie sie die Pharmacopöe angiebt, entstand selbst nach längerer Zeit kein Oxychlorid, dagegen sofort ein copiöser weisser Niederschlag. Es bedurfte keines langen Ueberlegens, diese Erscheinung einer Amidbildung zuzuschreiben und näher angestellte Reactionen ergaben dann auch die Anwesenheit von Ammoniak in dem fraglichen Natronbicarbonat. Da alle Reactionen auf andere Säure als Kohlensäure negativ ausfielen, so musste das Ammon als kohlen-saures

vorhanden sein und zwar als Bicarbonat, da das Pulver vollständig geruchlos war und auch nichts an Alkohol abgab.

Es drängte sich mir nun die Frage auf, ob diese Verunreinigung, welche bis jetzt meines Wissens noch nicht gefunden wurde, eine absichtliche Fälschung, oder ob sie eine von der Bereitungsweise herrührende unbedachte sei.

Es war ja immerhin möglich, dass der Fabrikant, um ein zu viel Monocarbonat enthaltendes Bicarbonat gegen die Reaction mit schwefelsaurer Magnesia unempfindlich zu machen, absichtlich dieses Ammonsalz zugesetzt hatte (Ammonsalze verhindern ja bekanntlich diese Reaction).

Es war daher zunächst von Interesse, zu wissen, wie viel Ammonbicarbonat in dem Natronbicarbonat enthalten sei. Zu dem Ende wurden 2 g. des Salzes geglüht, bis kein Verlust mehr eintrat, es ergaben sich an wasserfreiem einfach kohlensauren Natron 1,274 g. Ebenso wurden 2 g. des Salzes mit Salzsäure übersättigt und im Dampfbade bis zur Trockene abgedampft, es ergab sich ein Salzgemisch von 1,462 g., welches aus Chlornatrium und Chlorammonium bestand. Obige 1,274 g. wasserleeres kohlensaures Natron entsprechen aber 1,406 Chlornatrium, abgezogen von 1,462 ergibt 0,056 g. Das Salzgemisch wurde nun auch geglüht, bis kein Verlust mehr eintrat und aller Salmiak verjagt war, es ergab sich ein Rückstand von 1,410 g., also ein Verlust von 0,052 g. Nimmt man von diesen beiden Resultaten das Mittel 0,054 g., so ergibt sich, dies auf Ammonbicarbonat berechnet, 0,0797 oder in Procenten 3,98 %, also beinahe 4 %.

Zerfallenes Monocarbonat giebt mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia sofort eine Reaction, während ein solches, mit 4 % Ammonbicarbonat versetzt, und ganz in demselben Verhältnisse gelöst und derselben Quantität schwefelsaurer Magnesia-Lösung zugesetzt, erst nach Verlauf einer halben Stunde eine leichte Opalisirung giebt.

Da nun ein zerfallenes Monocarbonat durch Glühen immerhin noch einen bedeutenden Procentsatz Verlust an Wasser erleiden kann, der dem Verluste an Kohlensäure, welche das Bicarbonat durch Glühen erleidet, gleich kommen kann, so musste ich, um über die Vollwerthigkeit des Bicarbonats, und damit über die oben erwähnte Frage Aufklärung zu erhalten, die Kohlensäure quantitativ bestimmen.

Es geschah dies mittelst des Kölbchen-Apparates von Will & Fresen. 2 g. des doppelt kohlensauren Natrons ergaben einen Kohlensäure-Gehalt von 1,16 g. Zieht man davon das in dem Ammonbicarbonat enthaltene Quantum Kohlensäure ab, so er giebt sich daraus immer noch ein gutes Bicarbonat und muss man von der absichtlichen Fälschung zur Deckung eines Mindergehalts an Kohlensäure absehen und die Verunreinigung nur als eine von der Bereitungsweise herrührende annehmen.

Es ist dies auch erklärlich, wenn man die neue Bereitungsweise, welche jetzt, wie ich von College Biltz erfahren, zur fabrikmässigen Darstellung benutzt werden soll, ins Auge fasst. Danach wird starker Salmiakgeist, wie er in den Gasfabriken sehr billig gewonnen wird, mit Kochsalz gesättigt und Kohlensäure unter starkem Drucke eingeleitet. Es bildet sich Salmiak, welcher in Lösung bleibt und doppelt kohlensaures Natron, welches sich ausscheidet. Ist nun Salmiakgeist im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich selbstverständlich doppelt kohlensaures Ammoniak, welches, da es ebenfalls schwer löslich ist, sich mit dem Natronbicarbonat ausscheidet und nachher durch Auswaschen nicht oder doch nur sehr sehr schwer zu entfernen ist.

Es ist das bisher Gesagte ein augenscheinlicher Beweis, wie bei veränderter Darstellungsweise von Präparaten auch andere Verunreinigungen derselben auftreten können, und dass die in der Pharmacopöe angegebenen Reactionen nicht immer ausreichen, die Reinheit eines Präparates zu ermitteln. Zufälligerweise wird obige neue Verunreinigung durch die Quecksilberchlorid-Reaction, welche die Pharmacopöe auf Monocarbonat angiebt, mit angezeigt, bei vielen anderen mag dies aber nicht der Fall sein.

Was diese Reaction selber betrifft, so sei mir schliesslich noch gestattet zu bemerken, dass die Opalisirung, welche bei Vornahme der Quecksilberchloridreaction bei jedem Natronbicarbonat, bei dem einen mehr, bei dem anderen weniger auftritt, und deren Natur noch nicht gehörig aufgeklärt zu sein scheint, wahrscheinlich auch in Folge einer Amidbildung entsteht, herrührend von geringen Spuren Ammoniak, welche das Bicarbonat aufgesogen hat. Leider hat mir bis jetzt die Zeit gefehlt, diese Frage durch Versuche zu entscheiden, erlaube mir aber später darauf zurückzukommen.



## **Zur Geschichte der photographischen Bromsilber-Emulsion und der alkalischen Entwicklung.**

Von Dr. Josef Maria Eder in Wien.

In seinem, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Artikel „Die Bromsilber-Gelatineemulsion in der Photographie“ schreibt Herr Dr. Schnauss: „Wir verdanken die Entdeckung der Bromsilber-Emulsion und der alkalischen Entwicklung den Herren Carey Lea und Wortley“.

Diese Angabe ist nach beiden Richtungen hin irrthümlich. Die Bromsilber-Emulsion wurde von Sayce im Jahre 1864 entdeckt und zuerst beschrieben und dann von ihm in Gemeinschaft mit Bolton genau studirt. Beide combinirten von Anfang an die alkalische Pyrogallus-Entwicklung mit der Bromsilber-Emulsion. Die alkalische Entwicklung war schon 1862 von Russell entdeckt und zur Entwicklung von Bad-Trockenplatten verwendet worden.

Carey Lea und Wortley haben nur mit den vor ihnen entdeckten Methoden experimentirt und sie zum Theile modificirt, ohne dass sie selbst irgend welche Prioritäts-Ansprüche hierauf gemacht hätten.

---

## **Vergleichende Untersuchung einiger indischen Handelssorten des arabischen Gummi.**

Von Mag. pharm. Emil Masing in Dorpat.

Von den nachfolgend beschriebenen, zu Anfang dieses Jahres in den Besitz des dorpater pharmaceutischen Instituts gelangten Gummisorten stammen die No. 1—8 aus dem India Museum zu London, No. 9 und 10 aus der Sammlung der pharm. Society, letztere wurden von Holmes aus London geschickt.

In der von Cooke<sup>1</sup> herausgegebenen Beschreibung der Drogen des India Museum sind in der Gruppe „gums“ die Proben No. 1—9 als true gums, die Probe No. 10 als pseudo-gum aufgeführt. Die Gummisorten stammen von:

---

1) Report by Dr. M. C. Cooke, of the gums, resins, oleo-resins, and resinous products in the India Museum or produced in India. London 1874.

### 1) *Acacia Catechu*, L.

Coromandel, Concan. Rundliche, erbsengrosse bis wallnuss-grosse weingelbe und gelbbraune Stücke mit eigenthümlich rauher, blasig-schaumiger Oberfläche, leichtbrüchig, auf dem Bruch theils glasglänzend, theils auch rau und krümelig; die grösseren Stücken zeigen innen häufig blasige Hohlräume. Lösung weingelb, Bodensatz gering.

Nach dem Report etc. p. 5 wird dieses, von den Eingeborenen Kheir, Khaira, K'hayar genannte Gummi zu grossen Quantitäten in Chanda gesammelt und nach Bombay transportirt. Der Preis entspricht dem des ordinären arabischen Gummi.

### 2) *Acacia speciosa*, Willd.

Kurnool, Salem, Madura. Unregelmässige zusammengefllossene Massen, theils gelbbraun und von glasglänzendem Bruch, theils schwarzbraun, von krümeligem, erdigem Bruch und an grösseren Rindenstücken hängend. Lösung dunkelrothbraun, fluorescirend, Bodensatz stark gequollen und ebenfalls fluorescirend. Auf Reindarstellung und eingehende Prüfung der fluorescirenden Substanz musste ich, der geringen Menge des Untersuchungsmaterials wegen, verzichten, doch konnte ich feststellen, dass die Fluorescenz analog derjenigen des Umbelliferons durch Säuren aufgehoben, durch Alkalien aber verstärkt wird. Die Intensität der Farbenerscheinung wird indessen durch Ammoniak viel bedeutender erhöht, als durch Kalilauge von der gleichen Concentration, dagegen wirken die Carbonate beider Basen in gleicher Weise verstärkend.

Nach dem Report p. 5 wird dieses in „Punjab Produits“ als Siris gum bezeichnete Product zum Verfälschen des arabischen Gummi und in der Calicodruckerei gebraucht.

### 3) *Acacia leucophlaea*, Willd.

Coromandel, südliches Mahrattenland, Sholapore, Delhi. Dunkel gelbbraune und röthlichbraune, theils kugelige, theils zusammengefllossene Stücke von ziemlich glänzendem Bruch, untermischt mit schwarzbraunen, glanzlosen Stücken von erdigem Bruch; letztere namentlich mit Rinden und Holzpartikeln, an denen sie kleben, stark verunreinigt. Lösung hell bräunlich gelb, Bodensatz stark gequollen.

4) *Albizzia stipulata*, Benth.

Darjeeling. Dunkelbraune Klumpen, Aggregate kugeliger zusammengefloßener Massen, untermischt mit Holz- und Rindenstücken. Bruchflächen glasglänzend, hell gelbbraun. Lösung fast farblos, im Bodensatz zahlreiche körnige wenig gequollene Schleimpartikel.

5) *Azadirachta indica*, Juss.

Assam, Bangalore, Calcutta. Weingelbe bis braungelbe, leichtbrüchige Massen von glasglänzendem Bruch, theils unregelmässig zusammengefloßene, aneinander klebende und mit Rinden und Holzfragmenten stark durchsetzte Stücke. Lösung weingelb, im gequollenen Bodensatz zahlreiche eckige und körnige Schleimpartikel.

6) *Odina Wodier*, W. und Arn.

Coromandel, Travancore. Weisse und hellgelbe, bis über walnussgrosse Stücke von eigenthümlich schaligem Gefüge, innen zerklüftet, durch Druck oder Bruch in scharfkantige matt wachsglänzende Stücke zerfallend. Lösung völlig farblos, Bodensatz aus stark gequollenen, fast wasserklaren Partikeln bestehend.

Nach Stewart, Report p. 21 wird in Bijour, wo grosse Mengen Gummi freiwillig aus der Rinde hervordringen, viel für den Export gesammelt, zum Färben und Zeugdrucken, in der Medicin und zur Tintenbereitung benutzt, und kommt in zwei Sorten in den Handel: eine weisse, gewöhnlich canne genannte und eine dunkle jingan ka gond; letztere besteht namentlich aus herunter gefallenen Stücken, wird aber fast stets mit Gummi von *Conocarpus*-Arten gemischt verkauft. Sammelzeit im April.

7) *Conocarpus latifolius*, Roxb.

Islamabad, Kennery junglis, Decan. Gelblichweisse, bis nussgrosse, rundliche und auch cylindrische, gekrümmte Stücke, meist in grösseren Aggregaten beider aneinander klebend, leichtbrüchig, auf dem Bruch glasglänzend. Lösung farblos und wasserklar, Bodensatz höchst gering.

Nach Stewart, Report p. 14 wird dieses, nach Einschnitten in der Rinde ausfliessende Gummi beim Zeugdruck benutzt. Obgleich in grossen Mengen und billig, namentlich im Melghât zu haben,

gelangt diese Waare doch meist nur zu localem Consum; die weit landeinwärts liegenden Sammelorte können die Concurrenz der gummireichen Küstengebiete nicht aushalten.

8) *Anogeissus latifolius*, Wall.

Lahore, Punjab. Braungelbe, erbsengrosse bis nussgrosse rundliche Stücke, untermischt mit unregelmässig zusammengefloßenen dunkelbraunen, an Rindenstücken klebenden flacheren Massen, ziemlich hart und von scharfkantigem, glänzendem Bruch. Lösung hellgelb, im stark gequollenen Bodensatz viele körnige und kantige Schleimpartikel.

Im Report p. 14 ist A. l., Wall. als identisch mit *Conocarpus latifolius*, Roxb. angeführt. Zwar weichen die beiden mir vorliegenden Gummiprobe in ihrem äusseren Habitus erheblich von einander ab, möglich wäre es indessen doch, dass sie derselben Quelle entstammten, denn der Report führt eine ganze Reihe Handelssorten als von genanntem Baum gesammelt an, die in Bezug auf Aussehen, Löslichkeit, Reinheitsgrad etc. ebenfalls weit auseinander gehen.

9) *Feronia elephantum*, W. und Arn.

North Arcot, Madras, Guzerat, Coromandel. Diese Gummisorte stimmt in ihren äusseren Merkmalen völlig überein mit der früher von Holmes erhaltenen und von mir untersuchten Probe. Hellgelbe, an Holz- und Rindenstücken klebende Thränen und höckerige, zusammengefloßene Massen von glasglänzendem Bruch. Lösung hellgelb, Bodensatz viele Holz- und Rindenstückchen enthaltend.

Nach Ainslie, Report p. 17 wird dieses im Ueberfluss vorkommende „Wood Apple gum“ von Malern, Färbern und Zitzdruckern benutzt, zu Tinte und Firniss verwandt, auch stellen die Maurer daraus eine feine Tünche dar.

10) *Moringa pterygosperma*, Gaertn.

Lahore, Punjab. Das „Sobajna oder Moeharras gum“ besteht grösstentheils aus erbsengrossen, scharfkantigen und wenigen nussgrossen, rundlichen Stücken, aussen blassröthlich bis dunkel braunroth, innen fast durchweg heller, hart und von ebenem, wachsglänzendem Bruch. Mehrere beigemengte Stückchen rother Kreide lassen

vermuthen, dass helleren Proben durch Schütteln damit künstliche Färbung ertheilt wird. Lösung blassröthlich, Bodensatz aus wenig gequollenen körnigen und schleimigen Partikeln bestehend.

Nach Powell, Report p. 33 ist die Mehrzahl der unter diesem Namen in grossen Mengen in den Handel gebrachten Sorten von dunkler Farbe, untermischt mit wenigen hellrosa Stücken von Wachsglanz, welche letzteren am meisten geschätzt sind. Die Jhelam-Sorte enthält ausser den fleischfarbigen auch fast weisse Stücke. Eine andere, angeblich aus Travancore stammende Sorte besteht aus mehr braunen, längeren, stalaktitartigen Stücken. Die Prüfung dieser Gummisorten wurde in derselben Weise ausgeführt, wie ich sie in meiner Arbeit über „Die wichtigsten Handelssorten des arabischen Gummi etc.“ (s. diese Zeitschrift Bd. 215, p. 216) beschrieben habe, nur wurden statt der meist schwierig filtrirbaren 10% Lösungen solche von 5% angewandt. Auch die Reagentien haben die früher angegebene Concentration. Sämmtliche Trockenbestimmungen sind bei 110° ausgeführt. Zur Veraschung wurden 3—6 g. der lufttrocknen Substanzen angewandt. Die Alkalinität der Asche wurde auch diesmal durch Uebersättigen mit  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure unter Erwärmung und Zurücktitriren des Säureüberschusses mittelst  $\frac{1}{10}$  normaler Kalilauge ausgeführt, als Indicator aber statt Lackmus das von Luck<sup>1</sup> empfohlene ungleich empfindlichere Phenolphthalein benutzt.

Auf Zusatz von neutralem Aluminiumsulfat in 10% Lösung blieben sämmtliche Gummilösungen klar, der dann durch ein gleiches Volumen Kalilauge vom spec. Gew. 1,13 gefällte Niederschlag löste sich im Ueberschuss der letzteren klar auf bei No. 1, 3, 4, 6, 7; theilweise Löslichkeit besaßen No. 2, 5, 8, 9; No. 10 wurde durch Aluminiumsulfat grünlich gefärbt, Kalilauge fällte und färbte den flockigen Niederschlag hellroth, löste ihn aber, im Ueberschuss zugesetzt, nicht auf. Die Reaction von No. 4 und 7 ist neutral gegen Lackmuspapier, die der übrigen Proben schwach sauer. Einen grösseren Stärkegehalt wiesen No. 3 und 8 auf, ferner liess sich Stärke nachweisen in No. 1, 4, 6, 9. Schwer verbrennlich waren die Proben No. 2, 4, 5 und 10, dabei zeigten No. 4 und 10 beim Erhitzen im Platintiegel besonders starke Quellung und Auf-

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. Jahrg. 16, p. 332.

Gummi von:	Feuchtig- keit %	Lös- lichkeit %	Aschen- gehalt %	1 g. Asche verbr. zur Sätti- gung C.C. 1/10 n. HCl.	Kieselsaures Kali.	Zinnsaures Kali.	Neutrales Bleiacetat.	Basisches Bleiacetat.	Neutrales Kupferacetat.	Eisenchlorid.
1) <i>Acacia Catechu</i>	12,26	82,50	3,25	171	kein N.	N. im Ueber- schuss unlös- lich.	kein N.	N. im Ueber- schuss unlös- lich.	kein N.	kein N.
2) <i>Acacia speciosa</i>	10,72	30,40	4,67	155	kein N. Fluorescenz verstärkt	Trübung, im Ueberschuss nicht klar wer- dend, die Fluor- escenz ver- schwindet.	Trübung, im Ueberschuss nicht klar werdend.	N. braun, im Ueberschuss unlöslich.	kein N., Färbung gelbgrün.	kein N., Färbung tief dunkelgelb- braun.
3) <i>Acacia leucophaea</i>	13,58	53,54	3,87	170	schwache Trübung	N. im Ueber- schuss unlös- lich.	schwache Trübung.	N. im Ueber- schuss theil- weise löslich.	Trübung.	kein N.
4) <i>Albizia stipulata</i>	13,01	16,92	3,54	158	kein N.	kein N.	kein N.	schwache Trübung.	kein N.	kein N.
5) <i>Azadirachta indica</i>	12,89	34,16	4,33	146	schwache Trübung	N. im Ueber- schuss theil- weise löslich.	Trübung, im Ueberschuss klar werdend.	N. im Ueber- schuss unlös- lich.	schwache Trübung.	Trübung.
6) <i>Odina Wo- dier</i>	13,89	60,96	3,35	184	kein N.	N. im Ueber- schuss unlös- lich.	schwache Trübung.	N. im Ueber- schuss unlös- lich.	kein N.	kein N.
7) <i>Conocarpus latifolius</i>	12,81	86,08	2,20	190	kein N.	N. im Ueber- schuss unlös- lich.	kein N.	Trübung, im Ueberschuss nicht klar werdend.	kein N.	kein N.

Gummi von:	Feuch- tigkeit %	Lös- lichkeit %	Aschen- gehalt %	1 g. Asche verbr. zur Sätti- gung C.C. H <sub>2</sub> O, HCl.	Kieselsaures Kali.	Zinnsaures Kali.	Neutrales Bleiacetat.	Basisches Bleiacetat.	Neutrales Kupferacetat.	Eisenchlorid.
8) <i>Angelesus latifolius</i>	14,03	11,58	5,32	211	schwache Trübung.	N. im Überschuss unlöslich.	kein N.	N. im Überschuss unlöslich.	kein N.	kein N.
9) <i>Peronia ele- phantum</i>	14,38	62,49	5,87	169	Trübung.	N. im Überschuss unlöslich.	N. im Überschuss unlöslich.	N. im Überschuss unlöslich.	N. im Überschuss theilweise löslich.	schwache Trübung.
10) <i>Moringa pte- rygosperma</i>	11,79	18,76	3,98	125	kein N.	Trübung, im Über- schuss nicht klar werdend.	schwache Trübung.	N. im Überschuss unlöslich.	kein N., Färbung grünlich.	kein N., Färbung grünlich braun.

blähung. Die Asche von No. 2 und 5 hinterliess bei der Digestion mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure einen unlöslichen Rückstand von Sand, der abfiltrirt und gewogen bei No. 2 = 4,49 % und bei No. 5 = 2,65 % vom Gewicht des lufttrocknen Gummi betrug. Die in der Tabelle aufgeführten Zahlen geben nur das Gewicht der löslichen Asche an. Auch die röthlichgraue Asche von No. 10, in der Eisengehalt deutlich nachweisbar war, hinterliess einen im geringen Ueberschuss von  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure nicht löslichen Rückstand, der 1,07 % vom Gewicht des lufttrocknen Gummi betrug und wahrscheinlich von der oben erwähnten Beimengung an rother Kreide herrührt.

Die relativ schwere Verbrennlichkeit dieser Proben dürfte zur Natur der in ihnen enthaltenen Basen in Beziehung stehen. Die resultirenden Aschen nämlich besitzen eine Sättigungscapacität, die sehr annähernd der des Kaliumcarbonates entspricht: 1 g. desselben wird von 145 C.C.  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure gesättigt, 1 g. obiger Aschen verbraucht 146 resp. 155 und 158 C.C. Säure, dagegen auf Calciumcarbonat bezogen würde 1 g. Asche 200 C.C. Säure, auf Calciumoxyd bezogen 357 C.C. Säure entsprechen müssen. Auch bei No. 10 scheint die relativ geringe Menge der zur Sättigung verbrauchten Säure auf einen grösseren Gehalt der Asche an hygrokopischem Kaliumcarbonat hinzudeuten.

---

## Vergleichende Untersuchung der wichtigsten Handelssorten des Traganth und seiner Surrogate.

Von Mag. pharm. Emil Masing in Dorpat.

Aehnlich dem käuflichen arabischen Gummi bietet der Traganth des Handels in Farbe, Form, Structur und anderen äusseren Merkmalen meist nur unzureichende Kriterien seiner Abstammung und Qualität. Dass auch chemische Agentien eine so indifferente Substanz nicht in hinreichend charakteristischer Weise beeinflussen, um darauf ein Verfahren zur Feststellung ihres Handelswerthes gründen zu können, lässt sich von vornherein als wahrscheinlich annehmen.

Bei der Untersuchung der im Nachfolgenden beschriebenen Traganthsorten habe ich hauptsächlich das Lösungs- resp. Quellungsvermögen, welches die Qualität dieser Drogue am sichersten zu



beurtheilen gestattet, berücksichtigt. Von der lufttrocknen, möglichst fein verriebenen Substanz wurden 0,5 g. zunächst mit wenig destillirtem Wasser im Porzellanmörser innig verrieben, auf etwa eine Stunde beiseite gestellt, um möglichste Auflockerung der Traganthmasse zu erreichen, dann nach und nach und unter fortwährendem Verreiben mit soviel Wasser gemischt, dass das Volumen des Schleims 100 C.C. betrug und dieser in schmale, verschliessbare, in C.C. getheilte Messcylinder gegossen. Nach zweitägigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten gesondert, die obere meist klar, die untere compact und undurchsichtig. Diese letztere habe ich in der nachfolgenden Tabelle als „Niederschlag“ bezeichnet und ihre Höhe in C.C. angegeben.

Zur Löslichkeitsbestimmung diene dieselbe Flüssigkeit, von der die obere Schicht zunächst allein auf ein Filter gebracht wurde, um möglichst rasche Klärung zu erreichen, doch auch dann verging meist ein Tag, bis eine zur Löslichkeitsbestimmung ausreichende Menge Filtrat erlangt werden konnte. Dieses, zwischen 22 — 76 C.C. schwankend, wurde in parallelwandigen Glasschalen auf dem Wasserbade verdunstet, bei 110° getrocknet und daraus die Löslichkeit in Procenten berechnet.

Zur Feststellung des Gehalts an Feuchtigkeit und Asche<sup>1</sup> wurden 3—6 g. des möglichst zerkleinerten Traganth bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, darauf im Platintiegel verbrannt, die resultirende Asche gewogen und die Alkalinität derselben durch Digestion mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure festgestellt; als Indicator beim Zurücktitriren der Säure mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlösung diene Phenolphthaleïn.<sup>2</sup>

Die zur Prüfung gelangten, nachstehend aufgeführten Traganthsorten sind der pharmacognostischen Sammlung des dorpater pharmaceutischen Instituts entnommen. Ein Theil derselben stammt aus der gegenwärtig im Besitz der Anstalt befindlichen Martiny'schen Droguensammlung, mehrere Proben sind dem Director des dorpater Instituts, Herrn Prof. Dragendorff, aus der Sammlung der pharm. Society in London (1879) durch Herrn Holmes zugegangen, eine

---

1) Löwenthal und Hausmann fanden die Aschenmenge von fadenförmigem Traganth im Mittel zu 3,57%. Analyse der Aschenbestandtheile *ibid.* *Annal. d. Chem. und Pharm.* Bd. 89, p. 114.

2) Luck, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* Jahrg. 16, p. 332.

Probe aus dem India Museum zu London (1879) übersandt worden. Die Proben der Martiny'schen Sammlung sind mit (M.) bezeichnet und entsprechen der von Martiny in seiner Encyclopädie, Bd. 2, p. 52 u. f. gegebenen Beschreibung. Die von Holmes erhaltenen Proben habe ich mit (H.) bezeichnet. Drei Proben sind aus dem Depot der Petersburger pharmaceutischen Handelsgesellschaft gesandt. (Bez. P. pharm. H.).

1) Trag. Smyrna (M.) Encycl. p. 53, No. 2.

2) Trag. Smyrna natur. (M.) Encycl. p. 52, No. 1.

3) Trag. von M. L. Bauer in London bezogen (P. pharm. H. 1878), in 2 Sorten:

a) Fläche, durchscheinende, hornartig brüchige, gelblichweisse Blätter, 1—2" lang und bis 1" dick, die dickeren mit concentrisch bogenförmigen Erhabenheiten, die dünneren meist wellig gebogen und mit concentrischen Streifungen versehen, darunter auch schmale bandförmige Stücke.

b) Aehnliche, aber durchgängig dickere und dunklere Stücke; Farbe theils gleichmässig weingelb bis röthlichgelb, bei den dünneren, helleren Stücken aber häufig roth gestreift und gefleckt, die den letzteren hier und da eingebetteten Holzfasern scheinen den rothen Farbstoff zu enthalten.

4) Trag. aus dem Handlungshause Herm. A. Holstein in Constantinopel (P. pharm. H. 1879). Mattweisse und gelblichweisse, flache, hornartig brüchige, bis 1" dicke Stücke mit bogenförmigen, welligen Erhabenheiten.

5) Trag. electa. Mattweisse, flache, kaum  $\frac{1}{2}$ " lange und 1" dicke Stücke, theils hornartig durchscheinend, theils weiss gestreift und mit bogenförmigen Erhabenheiten, theils kleine schmale gebogene Bänder, Fäden und Klümpchen.

6) Trag. in sortis. Kleine weingelbe bis gelbbraune schmale Fäden, Blättchen und Klümpchen, mit Holzfasern, Rindenfragmenten und Sandkörnern verunreinigt.

7) Trag. Morea vermic. electa (M.). Encycl. p. 53, No. 3, a.

8) Trag. Morea vermic. in sort. (M.) Encycl. p. 54, No. 3, c.

9) Trag. Morea ordin. (M.) Encycl. p. 53, No. 3, b.

10) Trag. vermic. alba (H.) Gelblichweisse, hornartig durchscheinende cylindrische Stücke, federkieldick und dicker, 2—4" lang, wenig gewunden. An vielen Stellen der Oberfläche klebt dünnes faseriges Holzgewebe.

11) Traganton (M.) Encycl. p. 52.

12) Trag. Syrien (M.) Encycl. p. 54, No. 4.

13) Trag. Syrien. Weingelbe bis bräunlichgelbe, rundliche und längliche thränenartige Stücke von Erbsen- bis Haselnussgrösse, untermischt mit fadenförmigen gewundenen Streifen.

14) G. Kutera (M.). Gelbe und bräunlich gelbe Massen, theils rundlich und bis 2" lang, auf der Oberfläche mit welligen und tropfenartig höckerigen Erhabenheiten versehen, die kleineren Stücke flacher, länglich, gewunden und wellig gestreift. Die Bruchstücke sind durchsichtiger und glänzender als die des Blättertraganth.

15) G. Kutera aus dem Kaukasus. Hellgelbe Klümpchen und Thränen, zu nussgrossen Aggregaten aneinander klebend, theils auch flachere, wellig gestreifte Stücke, hart, von mattem, hornartigem Bruch.

16) G. Bassora (M.) und

17) G. Bassora, aus Giessen in die (M.)'sche Sammlung gelangt; beide entsprechen der Beschreibung, Encycl. p. 57.

18) Trag. Persien (M.). Encycl. p. 54, No. 5.

19) Trag. Persien, vom Apotheker Osse aus Astrachan geschickt (1870). Bräunlichgelbe Stücke, meist rundlich und mit wulstigen und höckerigen Erhöhungen; auf der Oberfläche sowohl als auf dem platten oder flachmuscheligen Bruch glänzender und durchsichtiger als der Blättertraganth.

20) Trag. Persien. Der Osse'schen Probe No. 19 ganz ähnlich, beide aber unterscheiden sich von der (M.)'schen Probe Nr. 18 durch das Fehlen der in letzterer ziemlich reichlich vorhandenen Aggregate von bandförmigen, gewundenen Stücken mit matter, schwach gestreifter Oberfläche; auch die rundlichen Stücke der (M.)'schen Probe sind von matterer Oberfläche und weniger glänzendem Bruch.

21) G. v. Sterculia villosa. Darjeeling, Jarai (H.). Grosse, flache, bis 2''' dicke Stücke mit unregelmässigen Wülsten und Leisten auf der Oberfläche, grauweiss bis bräunlichgelb, hart, von hornartigem Bruch, darunter auch hellgelbe, rundliche, durchscheinende Stücke mit tropfenartig höckerigen Erhabenheiten.

22) G. v. Sterculia guttata. North Arcot, Madras (H.). Zusammengeflossene, an Rinden klebende und von Rindengewebe durchsetzte gelbbraune Massen, sehr hart, von mattglänzendem Bruch.

23) *G. v. Sterculia urens*. Assam, Behar, Ceylon (H.). Aehnlich der Probe No. 22, nur dunkler, ebenfalls an Rindenstücken klebende und diese durchtränkende Massen, theils auch schwarzbraune, unregelmässige Stücke von krümligem, erdigem Bruch, untermischt mit rundlichen, helleren, mit Holzmehl ganz durchsetzten Massen.

24) *G. v. Uvaria tomentosa* (India Museum). Gelblich weisse und weingelbe Massen, bis hühnereigross und grösser, von eigenthümlich blättrigem, schaligem Gefüge und Bruch, an der Oberfläche streifig und runzlich, zum Theil zerklüftet, Bruchflächen mattglänzend.

In der von Cooke<sup>1</sup> herausgegebenen Beschreibung der Drogen des India Museum wäre nach einem Bericht von Doveton dieses, von den Eingebornen „Karee“ genannte Product dem Gummi von *Sterculia urens* ähnlich. Wenngleich diese Angabe mit dem Aussehen und den sonstigen Eigenschaften der beiden mir vorliegenden Proben nicht übereinstimmt, so ist doch zu berücksichtigen, dass unter den von verschiedenen Sammelorten stammenden Proben des India Museum sich eine solche finden mag, die viel besser mit den Eigenschaften des Gummi von *U. tomentosa* übereinstimmt, als die von Holmes übersandte Probe des Gummi von *St. urens*. Möglich aber wäre es auch, dass nicht die erwähnte, sondern eine andere *Sterculiaspecies* ein mit dem Gummi von *U. tomentosa* vergleichbares Product lieferte, so z. B. nähert sich das Gummi No. 21 von *St. villosa* nicht nur in seinem äusseren Habitus dem letztgenannten weit mehr, sondern entspricht demselben auch insofern, als der durch Verreiben mit Wasser dargestellte Schleim beider auffallend klar und so hyalin ist, dass es auf den ersten Blick schwer fällt, die Grenzfläche zwischen Lösung und Niederschlag festzustellen.

Eine ebenfalls aus dem India Museum gesandte Drogue, von Cooke in seinem Report p. 33 unter der Rubrik pseudo-gums aufgeführt, stammt von *Ailanthus excelsa* Roxb. ab und gehört seinem Habitus nach offenbar zu den Gummiharzen. Die mir vorliegende Probe besteht aus unregelmässigen dunkelbraunen Klumpen von ziemlich gleichmässig dichtem und feinkörnigem Gefüge, auf

---

1) Report by Dr. M. C. Cooke, of the gums, resins, oleo-resins and resinous products in the India Museum or produced in India. London 1874.

Handelssorte.	Feuchtig- keit ‰.	Asche ‰.	1 g. Asche = C. C. $\frac{1}{10}$ n. HCl.	Löslichkeit ‰.	Nie- der- schlag C. C.
1) Trag. Smyrna (M.)	12,11	3,34	174	23,08	30
2) Trag. Smyrna na- tur. (M.)	10,91	1,84	223	19,14	42
3) Trag. via London von M. L. Bauer a)	10,90	2,30	216	24,93	61
(P. pharm. H.) b)	11,37	2,63	223	42,46	63
4) Trag. v. A. Hol- stein in Constan- tinopel (P. phar- mac. H.)	11,94	3,59	163	41,60	100
5) Trag. electa	12,05	3,05	227	25,84	53
6) Trag. in sortis	11,64	4,48	146	14,20	31
7) Trag. Morea vermic. electa (M.)	12,66	3,15	193	19,00	32
8) Trag. Morea ver- mic. in sortis (M.)	11,19	2,76	200	22,52	20
9) Trag. Morea ordin. (M.)	11,31	2,78	180	28,92	33
10) Trag. vermic. alba (H.)	16,49	3,77	211	24,46	82
11) Traganton. (M.)	13,09	2,58	205	16,94	21
12) Trag. Syrien (M.)	9,68	2,83	196	25,04	17
13) Trag. Syrien	10,77	2,41	172	18,12	16
14) G. Kutera (M.)	16,94	6,64	226	4,06	15
15) G. Kutera, Kauka- sus	12,37	2,49	202	26,72	40
16) G. Bassora (M.)	10,93	2,44	195	15,89	12
17) G. Bassora, Giessen (M.)	11,47	2,19	168	21,84	15
18) Trag. Persien (M.)	10,58	3,21	174	19,54	20
19) Trag. Persien v. Osse, Astrachan	10,84	1,83	217	23,46	21
20) Trag. Persien	11,06	1,74	223	27,60	23
21) G. v. Sterculia vil- losa (H.)	17,22	8,17	202	18,41	58
22) G. v. Sterculia gut- tata (H.)	16,74	7,30	194	13,96	37
23) G. v. Sterculia urens	5,84	5,51	171	2,88	5
24) G. v. Uvaria to- mentosa (Ind. Mus.)	16,62	6,54	213	7,60	55

dem Bruch röthlichbraun, der an sich schwache Harzgeruch tritt beim Reiben intensiver hervor. Auf  $110^{\circ}$  erhitzt, schmilzt die Masse zusammen und verliert 1,90 % an Gewicht. Wasser löst davon fast nichts auf, kalter absoluter Alkohol aber 88,46 % eines röthlich gelben Harzes, welches bei anhaltendem Erhitzen auf  $110^{\circ}$  einen aromatischen Geruch, wahrscheinlich von entweichendem ätherischem Oel, verbreitet. Nach Shortt (l. c.) wird dieses in Northern Circars und Coimbatore gesammelte Harz gegen Dyspepsie gebraucht.

In analoger Weise wie dieses Product behandelt, lässt sich auch aus dem Exsudat von *Sterculia urens* ein Harz gewinnen; 5 g. mit 100 C. C. absolutem Alkohol unter häufigem Umschütteln eine Woche lang macerirt, hinterliess beim Verdunsten des Filtrats 2,7986 g. = 55,97 % eines gelben Harzes, welches bei  $110^{\circ}$  gleichfalls aromatischen Duft verbreitete.

Der auffallend hohe Aschengehalt mehrerer Proben: No. 14, 21, 22, 23, 24, veranlasste mich, mit zweien derselben, No. 14 und 21, Controlbestimmungen auszuführen, deren nachfolgende Resultate mit den in der Tabelle aufgeführten befriedigend übereinstimmen:

No. 14 (s. Tab.) 6,64 % Asche. Sättigungscapacität 226 C. C.  
 $\frac{1}{10}$  n. HCl.

Controlbestimmung: 6,44 % Asche. Sättigungscapacität 227 C. C.  
 $\frac{1}{10}$  n. HCl.

No. 21 (s. Tab.) 8,17 % Asche. Sättigungscapacität 202 C. C.  
 $\frac{1}{10}$  n. HCl.

Controlbestimmung: 7,98 % Asche. Sättigungscapacität 187 C. C.  
 $\frac{1}{10}$  n. HCl.

Der hohe Aschengehalt ist demnach wohl nicht auf eine zufällige Verunreinigung mit Sand und anderen indifferenten Mineralsubstanzen zurückzuführen — wogegen übrigens schon die fast vollständige Löslichkeit und die Sättigungscapacität der Asche spricht — bildet vielmehr eine die obigen Proben kennzeichnende Eigenthümlichkeit. Durch geringen Aschengehalt zeichnen sich dagegen aus No. 2, 19 und 20.

Mit Ausnahme der Proben No. 14, 21, 22, 23, 24 liess sich Stärke in allen Traganthsorten nachweisen. Nicht nur in Bezug auf Aussehen und Aschengehalt, sondern auch darin weicht der persische Traganth (M.) No. 18 von den persischen Proben No. 19 und 20 ab, dass sich in letzteren die Stärke viel sparsamer und

nur in auffallend kleinen Körnern findet. Ferner unterscheidet sich die aus dem Kaukasus stammende Probe No. 15 ausser durch ihren Stärkegehalt auch in Aussehen, Löslichkeit, Quellbarkeit und Aschenmenge so sehr von G. Kutura (M.) No. 14, dass sie wohl kaum dieselbe Bezeichnung beanspruchen kann; ihrem Verhalten nach steht sie der Trag. Morea ord. (M.) No. 9 viel näher.

Die Fähigkeit, zu consistentem und gleichmässigem Schleim aufzuquellen, besitzen die Proben No. 4 und 10 in besonders hervorragendem Grade; der in oben beschriebener Weise dargestellte Schleim der ersteren hatte nach 2 tägigem Stehen keinen Niederschlag abgesondert und bildete auch nach 4 Tagen noch eine scheinbar homogene Masse.

## B. Monatsbericht.

Ueber die Bestimmung von Glycerin im Wein sagt H. Raynaud, dass, welches der bekannten Verfahren man auch befolge, annähernd genaue Zahlen erhalten würden, wenn man es mit Weinen von normaler Zusammensetzung zu thun habe. Ganz anders verhalten sich Mischungen oder gegypste Weine, welche bekanntlich oft mehr als 4—5 g. Kaliumsulfat im Liter enthalten.

Die Untersuchung des aufgefundenen Glycerins zeigte immer die Gegenwart von Kalihydrat (mit wenig Baryum-, Calcium- und Blei-Oxydhydrat, je nach der verwandten Base), und ausserdem eine beträchtliche Menge nicht flüchtiger Extractivstoffe. Um hier zu einem möglichst genauen Resultate zu gelangen, empfiehlt der Verf., die Destillirbarkeit des Glycerins bei 180° im luftleeren Raum benutzend, folgendes Verfahren: 10 C.C. des zu untersuchenden Weines werden mit einer titrirten alkalischen Lösung genau gesättigt, sodann im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, das neutrale Extract gewogen und dann im luftleeren Raume der Temperatur von 180° ausgesetzt, von neuem gewogen, so wird durch den so ermittelten Gewichtsverlust die Menge des Glycerins annähernd genau gefunden. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 259.*) C. Kr.

**Kupfer in erwärmtem Weine.** — Schmitt fand Kupfer in einem Wein, der ihm in Algier zur Untersuchung übergeben worden war, weil mehrere Personen nach seinem Genusse üble Zufälle verspürt hatten. Die nicht unbeträchtliche Menge Kupfer

rührt vermuthlich von einem Wärmapparate her, wie man sie nach dem Verfahren von Pasteur bei der Weinverbesserung zu benutzen pflegt. Es kann deshalb nicht genug empfohlen werden, bei Construction dieser Apparate sorgfältig zu vermeiden, dass der Wein mit schädlichen Metallen (besonders auch mit Blei) in Berührung kommen kann und muss die von Pasteur vorgeschriebene Versilberung der Kupfergefässe immer intact erhalten, sowie überhaupt bei dem ganzen Verfahren die grösste Reinlichkeit beobachtet werden. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome I. pag. 239.*) C. Kr.

**Nachweis von Pikrinsäure im Biere.** — Dr. H. Fleck hatte Veranlassung, Versuche über den Werth der üblichen Nachweisungsmethoden der Pikrinsäure im Biere anzustellen und gelangte zu folgenden Resultaten:

1) Die Wollfärbemethode, bei welcher Wollfäden, in das verdächtige, angesäuerte Bier längere Zeit eingetaucht nach dem Auswaschen mit Wasser durch bleibende Gelbfärbung das Vorhandensein von Pikrinsäure anzeigen sollen, ist ganz unsicher, weil je nach Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung jedes Bier dem Wollfaden bleibende Gelbfärbung verleihen und dadurch den Analytiker zu falschen Schlüssen führen kann.

2) Thierische Kohle entzieht, in hinreichender Menge angewendet einem Biere, welches selbst 10 mg. Pikrinsäure im Liter gelöst enthält, dieselbe mit dem andern Farbstoffe vollständig. Da aber 10 mg. der Substanz im Liter völlig hinreichen, um ein Bier ungeniessbar bitter zu machen, so ist diese Methode als werthlos hinzustellen.

3) Bleiessig, im Ueberschuss zugesetzt, entfärbt auch ein Bier mit letzterem Pikringehalte vollständig, ist daher zur Nachweisung des Letzteren untauglich.

Um Pikrinsäure im Bier sicher nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, hat sich folgendes Verfahren bewährt: Man dampft 500 C.C. des zu untersuchenden Bieres zur Syrupconsistenz ein und versetzt es dann mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht denselben thunlichst aus und verdampft das alkoholische Filtrat zum Trocknen. Der Verdampfungsrückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und so lange das Wasser gefärbt wird, letzteres eingedampft und der Verdampfungsrückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält die Pikrinsäure fast rein. Um dieselbe quantitativ zu bestimmen, wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem Chloroform oder mit Benzol behandelt und der Auszug in einer tarirten Schale verdunstet. (*Corresp.-Blatt d. V. anal. Chemiker, 1880. No. 10.*) G. H.



**Eine Flüssigkeit zum Aufbewahren von Pflanzenpräparaten.** — Prof. Dr. J. Nessler empfiehlt auf Grund mehrjähriger Erfahrungen zum Aufbewahren von Pflanzentheilen eine aus 20procentigem Weingeist und etwas saurem schwefligsaurem Kalk bestehende Flüssigkeit, welche sich ganz vorzüglich bewährt. Weingeist ist ein schon längst bekanntes und verwendetes Conservierungsmittel; wenn er nicht überall dem Zweck entsprach, so lag das meist daran, dass man einerseits zu starken Weingeist wählte, welcher den Präparaten das Wasser entzog und dadurch ihre Form veränderte (aus dem gleichen Grunde eignet sich auch die Wickersheimersche Flüssigkeit nicht zum Aufbewahren vegetabilischer Objecte), und dass man anderseits nicht im Stande war, die Einwirkung der Luft zu beseitigen, welche auch in den Weingeist eindringt.

Durch viele Versuche hat sich Verf. überzeugt, dass, wie schon erwähnt, mit einem 20procentigen Weingeiste die besten Resultate erzielt werden; der Weingeist wird auf die Pflanzenpräparate aufgegossen und falls er sich färbt, durch frischen ersetzt, dann erst wird der saure schweflige Kalk hinzugegeben. Die Menge desselben richtet sich nach der Beschaffenheit des aufzubewahrenden Objectes; bei grünen Pflanzentheilen, welche leicht gebleicht werden, nimmt man auf 200 C. C. Weingeist nur 1 bis 2 Tropfen der 7 bis 8 Proc. schweflige Säure enthaltenden Lösung des Salzes, bei Wurzeln, welche braun werden, verwendet man die 3 bis 4fache oder auch noch grössere Menge. (*Nach Industrie-Blätter, 1880. No. 22.*)

G. H.

**Zur Prüfung des Perubalsams.** — Dr. C. Grote hat einen aus einer norddeutschen Handelsstadt kommenden und wegen seines billigen Preises gern gekauften Perubalsam untersucht und denselben mit 20 — 25 Procent Colophonium, dem, um die Sprödigkeit zu vermindern, eine geringe Menge Ricinusöl zugesetzt ist, verfälscht gefunden. Die Qualität des fraglichen Balsams wurde vielfach nicht beanstandet, weil derselbe die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Schwefelsäureprobe vollständig aushielt. Um Colophonium nachzuweisen, genügte die von der Pharmakopöe angegebene Prüfung des Perubalsams überhaupt nicht, unzweifelhaft nachweisbar ist es aber durch die von Grote empfohlene Ammoniakprobe. — Mischt man reinen Perubalsam mit officinellem Salmiakgeist (3 — 5 Tropfen des ersteren auf 2 — 3 C. C. des letzteren) durch kräftiges Schütteln im Reagensgläschen, so entsteht unter Bildung eines dünnen, bald zusammenfallenden Schaumes eine braungraue emulsionartige Flüssigkeit, die auch bei tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt; Gehalt an Colophonium bewirkt zunächst die Entstehung eines dichten Schaumes, der je nach der Menge des Colophoniums verschieden lange, eine bis mehrere Stunden lang

steht und verschieden hoch ist, bei 20 Proc. Colophonium das mehrfache Volumen der Mischung einnimmt; die Mischung selbst wird grau, schön emulsionsartig und geseht nach einiger Zeit zu einer gelatinösen Masse, verschieden rasch je nach dem Gehalt an Colophonium. Bei Gehalt des Balsams an 20 oder 15 Proc. Colophonium und 4 Tropfen des Balsams auf 2,5 C.C. Salmiakgeist kann man das Reagensrohr schon nach etwa einer Viertelstunde umkehren, ohne dass etwas ausfließt; bei 5 Proc. Colophonium vergehen mehrere Stunden, die Masse wird aber dann doch ein dicker Gallertklumpen; derselbe lässt sich durch kräftiges Schütteln zwar wieder verflüssigen, die Flüssigkeit wird aber doch bald wieder gallertartig.

Durch Gegenversuche erwies sich, dass der gefälschte Balsam, wie schon erwähnt, 20 — 25 Procent Colophonium enthielt. Für die Prüfung des Perubalsams ist demnach die Ammoniakprobe unerlässlich; ausserdem ist natürlich auf das spezifische Gewicht und auf das Verhalten des Balsams gegen Schwefelsäure zu achten, weil diese drei Proben sich gegenseitig ergänzen. Bezüglich des spezifischen Gewichts meint Verf., dass dasselbe von der Pharmakopöe ziemlich hoch angenommen ist und dass das Maximum von 1,16 wohl kaum vorkommt; anderseits darf aber auch das spec. Gewicht des Balsams nicht unter 1,136 herabgehen, wenn er nicht von vornherein den Verdacht einer Fälschung annehmen soll. (*Pharm. Centralh.*, 1880. No. 22.) G. H.

**Ueber Pilocarpin** bringt das Journ. de thérapeut. folgende Bemerkungen. Lösch glaubt, dass es eine beträchtliche Einwirkung auf die Ernährung hat und die Herzcontractionen anregt. Spillmann constatirte eine Contraction der Pupille beim Eintröpfeln von 1 Millig. aufgelöstem Pilocarpin. Die Erscheinung zeigte sich nach 10 Minuten, erreichte ihr Maximum in 20—30 Minuten und dauerte 3 Stunden. Spillmann citirt mehrere Fälle, welche die Verwendung des Pilocarpins bei Scharlachfieber rechtfertigen, ebenso führte er nach Goltammer 3 Fälle an, in denen Urämie erfolgreich damit behandelt wurde. (*Pesther. med. Pr.* 78.) Federschmidt lobt es bei Quecksilbervergiftung und Bardenherrer (*Berl. klin. Wochenschrift* 10. 77) bei Bleivergiftung. Kleinwächter injicirte Pilocarpin mit Erfolg zur Herbeiführung von Frühgeburten in 2 Fällen von Beckenverengerung. Sehr viel wird Pilocarpin von den Augenärzten bei Affectionen des Glaskörpers, der Regenhaut etc. angewendet. (*Arch. de méd. Septbre. 1879. Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome I. pag. 233.*) C. Kr.

**Die chemische Werthbestimmung der Folia Jaborandi.**  
— Am Schlusse einer längeren werthvollen Abhandlung: „Untersuchung der Blätter von *Pilocarpus officinalis* in pharmacognosti-

scher und chemischer Beziehung“ widmet der auf diesem Felde als Autorität anerkannte Verf., Dr. A. Poechl, ein Kapital der chemischen Werthbestimmung der Jaborandiblätter, so wie der aus ihnen angefertigten Arzneimischungen. Alle Versuche, durch Titrirung, sei es mit der Mayer'schen Lösung (13,546 g. Quecksilberchlorid und 49,8 g. Kaliumjodid in 1 Liter Wasser), mit Kaliumwismuthjodid oder mit Phosphomolybdänsäure, zu einem Resultate zu gelangen, fielen unbefriedigend aus; am zweckmässigsten erwies sich die gewichtsanalytische Methode und zwar die Bestimmung des Pilocarpins als Phosphormolybdat.

Behufs Prüfung der Blätter wurden dieselben in zerkleinerem Zustande durch Infundiren mit heissem Wasser, dem 1 % Salzsäure zugesetzt ist, extrahirt; das Infusum wird durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigt, zum bleihaltigen Filtrat wird so viel Salzsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag von Chlorblei mehr entsteht, darauf wird aus der Flüssigkeit durch Phosphormolybdänsäure, die man im Ueberschuss zusetzt, das Pilocarpin ausgefällt, der Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. 100 Theile des Phosphormolybdates entsprechen 45,66 Theilen Pilocarpin.

Die behaarten Blätter (vergl. Archiv der Pharm., Band 213., Heft 1.) von *Pilocarpus officinalis* ergaben bei dieser Prüfung im Durchschnitt 1,97 % Pilocarpin, die unbehaarten Blätter 1,86 %, die Stengel- und Stammrinde 0,408 %; die Blätter von *Pilocarpus pinnatifolius* (vergl. wie oben) dagegen ergaben nur 0,159 % Pilocarpin.

Um die Tinctura Jaborandi in der beschriebenen Weise auf Pilocarpin untersuchen zu können, ist zuvor der Alkohol abzudestilliren, ein Infusum J. kann direct in Arbeit genommen werden, das Extractum J. muss man mit salzsäurehaltigem Wasser aufnehmen. (*Pharm. Zeitschr. für Russland*, 1880. No. 8.) G. H.

**Können eiserne Oefen durch Entwicklung von Kohlenoxyd gesundheitsschädlich werden?** — Die ersten Versuche über den Kohlenoxydgehalt der Zimmerluft, welche durch eiserne Oefen oder mittels sogen. Luftheizung erwärmt wird, wurden im Jahre 1851 von Pettenkofer ausgeführt; auf die von ihm gefundenen sehr geringen Mengen Kohlenoxyd legte er aber weiter kein Gewicht. Später gab die von Carret bei Gelegenheit einer Typhusepidemie aufgestellte Behauptung, dass diese Epidemie kein Typhus, sondern eine Krankheit sei, deren Ursache man in der Kohlenoxydentwicklung eiserner Oefen zu suchen habe, der französischen Akademie Veranlassung, eine Commission mit der Lösung dieser Frage zu beauftragen, und der von Morin im Jahre 1869 erstattete Bericht bejahte die Frage insofern, als nach den ausgeführten Versuchen eiserne Oefen, falls sie rothglühend werden, allerdings

Kohlenoxyd an die\* Zimmerluft abgeben und dadurch schädlich wirken können.

Seitdem haben sich viele Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt, besonders nach der Richtung hin, ein sicheres Verfahren zum Nachweis von Kohlenoxyd aufzufinden. Für den qualitativen Nachweis empfiehlt F. Fischer die Methode von Gottschalk, welcher die zu prüfende Luft durch eine Lösung von Natriumpalladiumchlorür leitet, wobei eine Ausscheidung von sammtschwarzem, metallischen Palladium eintritt. Für die quantitative Bestimmung ist die Verbrennung mittels Kupferoxyd vorzuziehen, welches Verfahren zuerst von Pettenkofer angewendet und von Deville, Trost, Erismann u. A. weiter ausgebildet wurde.

Bezüglich der Mengenverhältnisse, in denen das Kohlenoxyd gesundheitsschädlich wirkt, gehen die Ansichten noch auseinander, zumal die Empfindlichkeit verschiedener Personen gegen Kohlenoxyd eine sehr ungleiche ist; namentlich Raucher können erheblich grössere Mengen davon ohne nachweislichen Schaden ertragen. Im Allgemeinen wird man die Schädlichkeitsgrenze auf 2—3 Theile in 10,000 Theilen Luft setzen dürfen.

Als Ursache der Kohlenoxydbildung durch eiserne Oefen oder sogen. Luftheizungsanlagen wurde früher die Verbrennung des im Gusseisen enthaltenen Kohlenstoffs angesehen, jetzt erklärt man das Vorkommen von Kohlenoxyd und Wasserstoff in der Heizluft durch die Diffusion dieser Gase durch glühende Eisenwände. Die Verunreinigung der Luft durch diese diffundirten Gase lässt sich aber vermeiden, wenn man durch Aussetzen der Heizapparate mit feuerfesten Steinen das Glühendwerden der Eisenwände verhütet, so wie auch, wenn man durch passende Behandlung des Feuers die Bildung von Kohlenoxyd im Ofen selbst möglichst verhindert. Dieses ist um so mehr zu empfehlen, als sonst durch Undichtigkeiten, namentlich bei mangelndem Zuge im Schornstein, leicht Feuergase direct zur Zimmerluft treten können. Selbstverständlich sind aber solche Undichtigkeiten bei Fliesenöfen mindestens ebenso häufig als bei eisernen. Man hat somit keine Ursache, eiserne Oefen oder gut ausgeführte Luftheizungsanlagen bei einigermaassen verständiger Behandlung irgendwie als gesundheitsschädlich zu bezeichnen. (*Dingler's polyt. Journal. Bd. 235. Heft 6.*) G. H.

**Neue elastische Gelatinekapseln.** — A. Bergholz hat neue elastische Gelatinekapseln eingeführt, die er „Theka elastica“ nennt und denen er folgende Vorzüge vor allen bisher gebräuchlichen Kapseln, Cachets, Perles u. s. w. nachrühmt. Die Theka elastica können 1) gleich gut alle flüssigen und festen Arzneistoffe, mit Ausnahme von wässrigen und spirituösen Lösungen aufnehmen; lassen 2) nicht den geringsten Geruch oder Geschmack der eingeschlossenen Mittel durch und bewahren letztere vor

äusseren Einflüssen; sind 3) bei ausserordentlicher Zartheit der Wandungen dennoch sehr resistent, leicht löslich und bequem zum Einnehmen; sie gestatten 4) eine willkürliche Formulirung der Arzneistoffe und lassen damit auch eine Controle seitens des Arztes zu; sie sind 5) von dem Apotheker leicht zu verarbeiten und gewähren 6) dem Apotheker jene Vortheile, die bisher den betreffenden Fabriken zu Gute kamen.

Die Kapsel selbst besteht aus zwei dünnen, elastischen und durchsichtigen einzelnen Plättchen, von denen die eine — die Deckplatte — flach, die andere aber — die Kapsel- oder Füllplatte — mit einer Vertiefung zur Aufnahme des Arzneistoffs versehen ist; durch Anfeuchten der inneren Fläche der Deckplatte und Andrücken derselben an die Kapselplatte werden beide Theile in einen hermetischen Verschluss mit einander gebracht und haben dann die Gestalt eines Kugelsegments. Je nach Bedarf und nach der Menge des aufzunehmenden Arzneistoffes ist die Kapsel von verschiedener Grösse. Jede Kapsel einzeln in der beschriebenen Weise zu füllen, würde natürlich zu mühsam sein, es wird deshalb eine Kapselplatte mit 30 oder mehr Vertiefungen in der Weise auf eine mit Oeffnungen versehene Form gelegt, dass die Vertiefungen genau in die Oeffnungen der Unterlage hineinpassen. Nachdem hierauf in die erforderliche Anzahl von Vertiefungen der Arzneistoff gegeben worden ist, wird die innere Fläche der Deckplatte (die überhaupt nur an einer Seite klebt) mit warmem Wasser angefeuchtet, auf die Füllplatte aufgelegt und mit der Hand oder irgend einem flachen Gegenstande sanft angedrückt. Die nun so mit einander vereinigten Gelatineplatten werden aus der Form gehoben und umgekehrt, d. h. in der Weise, dass die Platte mit den Vertiefungen (nunmehr Erhöhungen) nach oben, die Deckplatte dagegen nach unten zu liegen kommt, auf eine Unterlage von Holz gelegt, worauf mit einem Rundschneider (Pastillenstecher) die einzelnen Kapseln herausgestochen werden.

Der Erfinder hat sich seine neue Art von Gelatinekapseln patentiren lassen und man wird sich deshalb wegen Bezug der Gelatineplatten, Formen etc. an seine Agenten wenden müssen, worüber in dem Originalaufsatze etwas Näheres aber nicht gesagt ist. (*Pharm. Zeitschr. f. Russland, 1880. No. 9.*) G. H.

**Unguentum Hydrargiri cinereum.** — Von zwei Seiten wird wieder daran erinnert, welch ein äusserst wirksames und dabei nicht zu beanstandendes Hilfsmittel bei Bereitung der Quecksilbersalbe das Chloroform ist. Apotheker G. Kaller schreibt: „Eine Verreibung von 6 Pfund Quecksilber und 1 Pfund alter Salbe, bei allmählichem Zusatze von 1 Unze Chloroform ist bei regelmässiger Arbeit in einer halben Stunde beendigt und liefert eine Salbe, die nichts zu wünschen übrig lässt;“ und Apotheker J. Bie-

nert sagt: „Zur raschen und in einigen Minuten vollständigsten Extinction des Quecksilbers mit der alten Salbe genügt ein Zusatz von 1 — 1½ Procent Chloroform auf mehrere Male hinzugefügt, wobei nicht zu vergessen, kurz bevor man die halberkaltete Fettmischung hinzugiebt, nochmals mit etwas Chloroform zu verreiben; das Resultat ist ein vorzügliches.“ (*Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1880. No. 8.) G. H.

**Ueber die strahlende Materie** berichtet W. Crookes, der Erfinder des Radiometers, von einer Reihe origineller Versuche, durch welche er das Eigenthümliche dieses bis jetzt noch wenig bekannten Zustandes der Materie darlegt, welchen indessen bereits 1816 Faraday den 3 bekannten, dem festen, flüssigen und gasförmigen als vierten: den strahlenden beifügen wollte, entgegen der von andrer Seite ausgesprochenen Ansicht, dass diese Erscheinungen elektrischen Ursprungs seien. Während wir bei den festen Körpern eine grosse Mannigfaltigkeit in Ansehen, Härte, Gestalt etc. finden, besitzen die flüssigen eine grössere Gleichförmigkeit, welche bei den gasförmigen noch mehr hervortritt. So verschwinden die verschiedenen Gewichte fast ganz, die Farben verwischen sich beinahe völlig; sie sind alle durchsichtig und elastisch. Man kann sich die Gase als aus einer grossen Zahl kleiner Theilchen zusammengesetzt denken, die beständig von verschiedenen Kräften erregt, an die benachbarten anstossen, so lange der auf sie wirkende Druck noch schätzbar ist. Deshalb werden in gegebenem Raume die darin enthaltenen Moleküle eines sehr verdünnten Gases mehr oder minder von einander entfernt sein. In einem gewissen Grade der Verdünnung wird ein jedes eine gewisse Entfernung zurücklegen müssen, um ein anderes zu treffen. Wir haben dann also, sagt Crookes nach Faraday, nicht mehr eine gasförmige, sondern eine strahlende Materie, deren Eigenschaften fast dieselben sind, welches auch die Natur des angewandten Gases sei. Crookes studirte die Eigenschaften der strahlenden Materie nicht mit Wage und Reagentien, sondern mit Hülfe der Elektrizität. Er untersuchte, wie sich die strahlende Materie in den bekannten Geissler'schen Glasröhren bei dem Durchschlagen des Inductionsfunken verhält. Jedes beider Enden der Röhren war mit einem Platindrahte versehen, so dass man den Strom einer Inductionsrolle durchleiten konnte, wobei sich je nach dem Grade, in welchem die Röhre luftleer gemacht worden war, um den negativen Pol ein dunkler Raum von verschiedener Grösse zeigt. Ist der Druck in der Röhre noch schätzbar, so ist der dunkle Raum noch klein, wächst jedoch mit dem sich vermindern den Drucke. Die Moleküle, welche im gasförmigen Zustande fortwährend ihren Nachbarn anliegen, durchlaufen nun einen gewissen Raum, bevor sie anstossen. Wurde die Luftleere in einer Röhre sehr weit gebracht und lässt man nun einen elektrischen

Strom passiren, so wird die strahlende Materie durch den negativen Pol vorgetrieben in ihrem Laufe erst von den Wänden des Glases aufgehalten. Hierbei wird die strahlende Materie leuchtend und entwickelt Phosphorescenz. Auch die Wände der Glasröhren werden leuchtend und zeigen je nach der Natur ihres Glases verschiedenen gefärbtes Licht: blau, grün etc. Auch andere Stoffe leuchten, wenn die vom negativen Pole ausgehende strahlende Materie sie trifft. So der Diamant, welcher ein Licht von einigen Kerzen Stärke, und Rubin, der einen schönen rothen Schein giebt, einerlei welche Farbennuance er besitzt. Crookes reducirt bei seinen Versuchen den Druck durch geeignete Maschinen auf ein Milliontel Atmosphäre, welcher Grad der Verdünnung nöthig ist, um obige Erscheinungen bei Diamant und Rubin hervorzurufen. Der absolut leere Raum, wie wir ihn beim Barometer bedürfen, ist hier nicht geeignet. Bei einem Drucke von einigen Millimetern zeigen sich verschieden gefärbte Phosphorescenzen, welche alle Krümmungen der Röhren ausfüllen. Ist der Druck auf ein Milliontel Atmosphäre reducirt, so hat man es nicht mehr mit einem mehr oder minder verdünnten Gase zu thun, sondern mit der strahlenden Materie. Dieselbe bewegt sich in gerader Linie, direct vom negativen Pole ausstrahlend. Hat dieser die Gestalt einer Capelle oder eines Concavspiegels, so sammeln sich die sich kreuzenden Strahlen in einem Punkte, um von da aus in gerader Richtung die entgegengesetzte Seite der Glasröhre zu treffen, wobei es einerlei ist, in welcher Lage hierbei der positive Pol sich befindet. Von bemerkbarem Einfluss ist jedoch dessen Stellung, wenn die Verdünnung nicht zu weit getrieben wurde, wenn die Röhre also noch gasförmige Materie enthält. Die an die Wände der Glasröhre projectirte strahlende Materie bewirkt Erwärmung derselben, stumpft jedoch ihre Empfindlichkeit ab, so dass das Glas, welches diese Einwirkung erfuhr, unter dem Einflusse einer erneuerten Anregung weniger phosphorescirt. Es bedarf einer gewissen Zeit der Ruhe, um wieder eben so empfindlich zu werden. Ein undurchsichtiges Hinderniss, in die Durchgangslinie der strahlenden Materie gebracht, wird erleuchtet und giebt einen Schatten auf der gegenüberliegenden Glaswand, als handle es sich um einfache Lichtstrahlen. Die Moleküle der strahlenden Materie sind durch den Körper abgehalten, so dass die von ihm geschützte Oberfläche des Glases sich weder erhitzt noch ermatet. Entfernt man später das Hinderniss, so wird nun der dunkelgebliebene Theil der Röhre leuchtender als seine Umgebung, der frühere Schatten des Gegenstandes tritt nun leuchtend auf der Glaswand hervor und bleibt dies einige Zeit, bis der Theil des Glases, wo er sich befindet, seinerseits ebenso ermatet, als wäre er anhaltend von den Molekülen der strahlenden Materie getroffen worden. Trifft die strahlende Materie auf die Glimmerflügel einer kleinen Mühle oder eines kleinen Schaufelrades,

welche leicht beweglich auf einer Axe im Inneren des Rohres angebracht sind, so setzt sie dieselben in Bewegung. Der Magnet lonkt die strahlende Materie aus ihrer geraden Richtung ab. Leitet man so die Strahlen auf eine bestimmte Stelle der Röhre, so zeigt sich oft eine solch intensive Hitze, dass sie Glas und Metalle zum Schmelzen zu bringen vermag. Im strahlenden Zustande erscheinen die physikalischen Eigenschaften der Körper gleichförmig, während die chemischen Eigenthümlichkeiten derselben sich in jedem Molekül der strahlenden Materie bewahren. So kann man noch im strahlenden Zustand die Absorption des Wasserdampfes durch wasserfreie Phosphorsäure, die der Kohlensäure durch Kali und des Wasserstoffes durch Palladium etc. nachweisen. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XIX. pag. 195.*)

C. Kr.

**Ueber das Duboÿsin** berichtet Lyon. médical. et Journ. de therap., dass Wecker bereits auf die ausserordentlich charakteristische Einwirkung dieses Heilmittels auf die Regenbogenhaut aufmerksam machte und nicht zögert, es für noch viel Pupillen erweiternder zu erklären, als es das Atropin ist. Es wurde als Sulfat in Lösung von 0,05 in 20 g. destillirtem Wasser angewendet. Als 10 an grauem Staar Erkrankte je einen Tropfen der Lösung eingeträufelt erhielten, begann 6 — 7 Minuten nach dem Eintropfen die Erweiterung der Pupillen und wurde nach 12 Minuten vollständig. Es wurden Einträufelungen von Duboÿsin und Atropin zu gleicher Zeit bei denselben Kranken gemacht und zeigte sich hierbei wiederholt die Ueberlegenheit des Duboÿsins; während bei ihm schon nach 6 — 7 Minuten die Pupillenerweiterung begann, zeigte sich diese erst nach 11 — 12 Minuten bei dem Atropin, obgleich man von letzterem eine viel stärkere Lösung benutzt hatte. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome I. p. 234.*)

C. Kr.

**Ueber pharmaceutische Zubereitungen aus Quebracho (*Aspidosperma quebracho*)** macht Burgos folgende Mittheilungen, welche mancher aufgetauchten Vorschrift gegenüber, z. B. der von Penzoldt, welche übrigens von Hager und Vulpinus in ihrer Unhaltbarkeit gekennzeichnet wurde, nicht ohne Interesse sein dürften:

Quebrachopulver besitzt die physikalischen und organoleptischen Eigenschaften des Chinapulvers und eine Mittelfarbe zwischen roth und gelb. Es wird für sich als Antisepticum benutzt, oder mit Kohle vermischt zu Zahnpulver, Zahnlatwerge etc. Das Infusum ist wie Xeres gefärbt, klar, durchsichtig und schmeckt wie das von China, nur etwas weniger vorherrschend bitter. Man nimmt dazu 1 Thl. Quebracho auf 20 Thle. Wasser.



Das Decoct wird in demselben Verhältniss wie das Infusum bereitet, ist jedoch weniger gefärbt wie dasselbe, bleibt in der Wärme klar, setzt jedoch beim Kaltwerden reichlich ab und findet Verwendung besonders gegen Wechselfieber. Tinctur: Quebracho 1 Thl., Alkohol 56° 5 Thle., 8 Tage macerirt und filtrirt. Wein: Quebracho 1 Thl., Alkohol 56° 2 Thle., Weisswein von San Juan oder Mendoza 16 Thle., 20 Tage mit dem Alkohol macerirt, den Wein zugesetzt, 8 Tage in Contact gelassen und filtrirt. Ein für den Gaumen angenehmes Elixir wird erhalten, wenn man etwas Zucker in diesem Weine auflöst. Extract: spirituös und wässrig wird auf gewöhnliche Weise bereitet. Syrup: Quebracho 3 Thle. mit 32 Thln. Wasser langsam gekocht, filtrirt, bis auf  $\frac{1}{4}$  eingedampft und mit 16 Thln. Zucker zum Syrup gekocht. Alkaloïd: Das Aspidospermin oder Quebrachin ist unlöslich in Glycerin, löst sich jedoch leicht in fetten Oelen und viel leichter wie Chinin in Leberthran. Die Vorschrift zu letzterer Lösung ist: 6—8 Thle. mit Hülfe von Wärme in 100 Thln. Leberthran gelöst. (*Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique*. 1880. pag. 56.) C. Kr.

**Therapeutische Erfolge der Combination von Chinaalkaloïden mit Morphinum.** — Dr. Lewis (in Tennessee) beobachtete, dass bei Wechselfieber durch Geben von z. B. 50 Ctg. Chinin mit 2 Ctg. Morphinum die Anfälle mit mehr Sicherheit zurückgehalten wurden und die Heilung viel schneller und vollständiger erfolgte, als mit 1 g. Chinin allein. Er bedurfte zur Erlangung gleicher Erfolge nur der Hälfte der sonst gewöhnlich angewendeten Menge von Chinin oder Chinarinde. Diese Behandlungsweise linderte alle schmerzhaften Empfindungen, welche sich den periodischen Leiden zugesellen können. Man bemerkt keine unangenehme Einwirkung auf das Gehirn, keine Kopfschmerzen oder Ohrenklingen etc. Das Morphinum hilft dem Magen das Chinin viel leichter zu ertragen, auch lässt sich das Chinin oder Cinchonin, mit Morphinum combinirt, in beträchtlichen Dosen geben, ohne die sonst Chiningaben begleitenden Beschwerden hervorzurufen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie*. Serie 5. Tome I. pag. 414.) C. Kr.

**Anwendung von Milch als Vehikel für Chinin.** — Dr. Batterbury empfiehlt die Milch als ausgezeichnetes Auf Lösungsmittel für schwefelsaures Chinin, dessen Geschmack sie grösstentheils verbirgt. 5 Ctg. Chininsalz in 30 g. Milch gelöst, zeigen einen kaum bemerkbaren Geschmack; selbst bei 10 Ctg. tritt das Bittere noch nicht sehr hervor. 25 Ctg. können in 60 g. Milch eingeführt werden, ohne dass das Getränk einen unangenehm bitteren Geschmack zeigt. Es dürfte diese Weise, Chinin, sulfuric. einnehmen zu lassen, in vielen Fällen, besonders bei Kindern, einem Auflösen in Weingeist oder Säure vorzuziehen und bei unge-

wöhnlich grossen Gaben zu empfehlen sein. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome I. pag. 236.*) C. Kr.

**Der Chromograph**, welcher bis jetzt am besten dem Bedürfniss der leichten Vervielfältigung von Handschriften, Briefen, Zeichnungen etc. entsprach, seitdem der Wunsch nach Befriedigung desselben eine grosse Reihe verschiedener Erfindungen hervorgerufen hatte, wurde neuerdings durch einen Apparat übertroffen, welcher von R. Jacobsen erfunden, 1879 in Berlin ausgestellt war. Bei demselben schreibt man mit einer Campechetinte auf gewöhnliches Papier. Zur Erlangung des Negativs wird dieses Papier auf eigens präparirter Masse, Papier oder Gewebe angebracht. Dann übergeht man dieses Negativ mit einer eingeschwärzten Druckerrolle und erhält, da die Schwärze nur an den Buchstaben oder der Zeichnung haftet, durch leichtes Andrücken von Papier, sehr nette Copien des Originals, was sich bei einem einzigen Negativ mehr als hundertmal wiederholen lässt. Dieser von dem Erfinder „Collograph“ genannte Apparat besitzt den Vortheil, dass die mit ihm gemachten Abzüge durch die jedesmal frisch aufgetragene Schwärze gleich deutlich werden, während die Abzüge des Chromographen immer blasser ausfallen, da die Tinte bei ihm nicht immer wieder erneuert wird. Die Copien des Collographen erscheinen wie wirkliche Drucksachen und geniessen deshalb mit denselben auf der Post die gleichen Vortheile. Ihre Unveränderlichkeit empfiehlt sie sehr bei Dokumenten. Die mit Anilintinte erzeugten Abzüge verblassen leicht und lassen sich mit Alkohol auslöschen. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. 1800. pag. 124.*) C. Kr.

**Ueber Alizarinblau**, welches jetzt vorwiegend zum Druck von Kattun gebraucht wird und sich hierzu besser eignet wie Indigo, berichtet C. Graebe. Das Alizarinblau wird dargestellt durch Erwärmen von Nitroalizarin mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure.

Aus Benzol krystallisirt das Alizarinblau in dunkeln bräunlich-violetten Nadeln mit metallischem Glanz. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether kaum löslich, in conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  löst es sich mit rother Farbe und wird auf Wasserzusatz als schwefelsaures Salz ausgefällt in Form feiner rother Nadeln.

Mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak giebt es himmelblaue Lösungen. Das Alizarinblau hat die Zusammensetzung  $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{NO}^4$ , mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, die nur bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Säure unverändert bleiben. (*Ann. Chem. 201, 333.*) C. J.

**Iva und Ivapräparate.** — Letztere verbreiten sich in neuester Zeit immer mehr, auch in der Verwendung als Arzneimittel.

Die Ivapflanze — *Achillaea moschata*, wächst in der Schweiz nur in grosser Höhe. Der niedrigste Stand soll immer noch 1500 M. betragen, man findet die Pflanze aber selbst noch auf 3400 M. Höhe und bei 2500 — 3000 M. wächst dieselbe oft in grosser Menge, jedoch fast nur auf Granit, Gneiss, Glimmer-, Hornblende- und Talkschiefer, demnach auf ältesten Gesteinen, wodurch das Vorkommen allerdings sehr eingeschränkt wird. Meist berast die Iva die nur einiger Maassen Anhalt bietenden Flächen in der Nähe der Gletscher. Beim Zerreiben der Blätter tritt der eigenthümliche moschusartige Geruch stark hervor; das Aeussere der Pflanze erinnert an die gewöhnliche Schafgarbe, nur alpin verkleinert, d. h. den gewöhnlichen niedlichen Formen der Alpenflora angepasst.

Ein schweizerischer Chemiker, v. Planta-Reichenau untersuchte die näheren Bestandtheile der schon seit sehr langer Zeit als Volksheilmittel gebräuchlichen Moschusschafgarbe. Derselbe fand 1) ein ätherisches Oel, Ivaol,  $C^{24}H^{40}O^2$ , eine klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von sehr angenehmen, penetranten, aromatischen Geruch und bitteren, erwärmenden, an Pfeffermünzöl erinnerndem Geschmack. 2) Ivaïn,  $C^{24}H^{42}O^3$ , demnach nur durch  $H^2O$  verschieden, eine gelbe Masse von eigenthümlichen Geruch, in Wasser nicht löslich, dagegen in Weingeist und demselben einen äusserst bitteren Geschmack ertheilend. 3) Achilleïn,  $C^{20}H^{38}N^2O^{15}$ , welches auch in *Achillaea Millefolium* nachgewiesen wurde, ein Bitterstoff, in Wasser löslich, schwerer in absolutem Alkohol; bei der Spaltung entsteht Achilletin,  $C^{11}H^{17}NO^4$ ; 4) Moschatin,  $C^{21}H^{27}NO^7$ , von aromatisch bitterem Geschmack, in Wasser kaum löslich, leichter in Alkohol und achilleïnhaltigen Flüssigkeiten. Endlich fand Planta auch Stearinsäure in *Achillaea moschata*.

Die jetzt von Apotheker Bernhard in Samaden im Grossen dargestellten Ivapräparate sind: 1) Ivabitter, weingeistige Tinctur der Pflanze, 2) Ivawein, Auszug der Pflanze durch kräftigen Weisswein, 3) Crème d'Iva und 4) Fleur d'Iva. Letztere beiden sind eigentlich feine Ivaliqueure, mehr dem Geschmacke huldigend und namentlich im Crème von eigenthümlichen, sehr stark aromatischem Geruch und Geschmack. Die ersteren — Ivabitter und Ivawein — sind dagegen thatsächliche Heilmittel, sowohl als Verdauungsbeförderer zu empfehlen, wie, und dies galt namentlich von der längst gebräuchlichen Verwendung in der Schweiz, als nervenstärkend und fieberwidrig. Rdt.

**Untersuchung eines Kermes.** — A. Jossart erhielt vor einiger Zeit einen gefälschten und überdies arsenhaltigen Kermes, der, in seinen physikalischen Eigenschaften nichts abnormes zeigend, beim wiederholten Umschütteln mit Wasser grösstentheils obenauf-

schwamm und beim Glühen neben schwefliger Säure einen dichten Rauch und Geruch nach verkohlender organischer Substanz gab. 1 g. dieses Kermes hinterliess, mit Salzsäure behandelt, einen dunkelrothen Rückstand, der gewaschen und getrocknet 175 Millig. wog. Mit dem Mikroskop wurde die Verfälschung als Santelholz erkannt, indess die chemische Analyse ausserdem noch die Anwesenheit von Arsen nachwies. (*Journal de Pharmacie d'Anvers*. 1880. pag. 41.) C. Kr.

**Zuckerbestimmung.** — Die vielerlei Regeln, welche beobachtet sein wollen, um mit einer Fehling'schen Lösung zu einem genauen Resultate zu gelangen, bewogen Battandier, ein Verfahren zu veröffentlichen, dessen Prinzip Dr. Pary in New-York feststellte und welches in allen Fällen leicht ausführbar ist. Die hierbei angewandte Flüssigkeit besteht aus 100 C. C. Fehling'scher Lösung, 250 C. C. Ammoniakflüssigkeit von 22° und Wasser soviel zu einem Liter erforderlich. Diese Lösung hält sich gut und entsprechen 200 C. C. derselben = 0,10 g. Glucose. Bei der Untersuchung bringt man 200 C. C. dieser blauen Lösung in einen Kolben mit 2 Glasröhren in seinem doppeltdurchbohrten Stopfen. Die eine derselben communicirt mit einer den Harn enthaltenden Mohrschen Bürette, während die andere das beim Kochen des Kolbeninhaltes Entweichende in die Luft leitet. Man kocht die blaue Lösung einen Augenblick, um die Luft zu verjagen und lässt sodann den Harn Tropfen für Tropfen hineinfallen, bis die Entfärbung eine vollständige geworden ist, welcher Zeitpunkt sehr leicht genau festzustellen ist. Die Anordnung wurde so getroffen, damit die Luft verhindert wird, das Kupferoxydul in der Lösung aufs neue zu oxydiren. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome I. pag. 221.*) C. Kr.

**Milchsäuregährung im Urin.** — Cazeneuve überzeugte sich durch viele angestellte Versuche, dass ein Urin, dessen Harnstoff sich in Ammoniumcarbonat umbildete, ein sehr günstiges Feld für die Milchsäuregährung der Zuckerarten ist. Saccharose, Lactose und Glycose formten sich im Harn zu Milchsäure um, sobald derselbe die ammoniakalische Gährung durchgemacht hatte. Es bildet sich Ammoniumlactat auf Kosten des Ammoniumcarbonates und ist die Menge des Zuckers genügend, so folgt nach einigen Tagen die saure Reaction der Ammoniakreaction. Dieses dürfte biologisch wichtig sein, da es uns zeigt, dass wir keine Glycose in einem ammoniakalischen Harn quantitativ bestimmen dürfen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome I. pag. 212.*) C. Kr.

**Cyanamid.** — Erwärmt man nach Prätorius-Seidler Moleküle Cyanamid und Ameisensäure am aufrechten Kühler, so zer-

setzt sich die Ameisensäure gerade auf in Kohlenoxyd, welches entweicht, und in Wasser, welches sich mit dem Cyanamid zu Harnstoff vereinigt.



Auch bei der Einwirkung von Cyanamid auf Milchsäure bildet sich Harnstoff; dasselbe wirkt demnach als wasseranziehendes Agens. Dagegen polymerisirte sich bei der Einwirkung auf Phenol das Cyanamid zu Dicyandiamid. (*Journ. f. pract. Chem.* 21, 129.) C. J.

**Das ätherische Oel der Onodaphne californica** hat J. M. Stillmann untersucht. On. californica oder Laurus californica bildet einen grossen immergrünen Baum Kaliforniens. Das Oel wurde durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern dargestellt, und zwar gaben 30 Kg. Blätter ca. 800 g. Oel. Dasselbe ist hellgelb, dünnflüssig, von aromatischen Geruch und greift, wenn es zu stark eingeathmet wird, die Schleimhäute heftig an. Durch fraktionirte Destillation lässt es sich in 2 Hauptfraktionen zerlegen, in Terpinol  $\text{C}^{20}\text{H}^{32} \cdot \text{H}^2\text{O}$  und in Umbellol  $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}$ .

Erstere Verbindung ist schon von Wiggers entdeckt, das Umbellol dagegen war bis jetzt unbekannt.

Es siedet bei  $215-216^\circ$ , ist wasserhell und dünnflüssig, von angenehmen Geruche, der aber beim zu starken Einathmen zu Thränen reizte und Kopfweh erzeugte. Den Namen Umbellol gab ihm der Verfasser wegen des jetzt meist für den Baum angenommenen Namens Umbellaria californica. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 629.) C. J.

**Myroxylon Peruiferum L. F.** — Das ätherische Oel dieses Baumes hat nach Peckolt bei  $15^\circ$  ein spec. Gew. = 0,852. Es riecht angenehm aromatisch nach Sassafras. Durch eine Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure wird es in ein Harz verwandelt, das stark nach Moschus riecht. Myroxylon Peruiferum ist nicht zu verwechseln mit M. Pereirae Klotzsch, von dem der Perubalsam kommt. Jener Baum ist in Südamerika, dieser in Centralamerika heimisch. Jener liefert ein dem Tolubalsam ähnliches Harz, in dem sich jedoch keine Spur von Zimmtsäure findet. In Buenos Ayres wird dasselbe Albahaca genannt. (*The Pharm. Journal and Transact. Third Ser. No. 501. 1880. p. 602.*) Wp.

**Ein neues Insectenvertilgungsmittel** soll nach Dr. Hagen in verdünnter Hefe bestehen, womit man die Gegenstände, Pflanzen etc. besprengt, auf denen sich die zu vertilgenden Insecten befinden. In letztern entwickelt sich durch die Hefe ein Pilz, der sie tödtet. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 501. 1880. p. 602.*) Wp.

**Nitroglycerin** ist neuerdings als Mittel gegen Angina pectoris empfohlen. Martindall hat gefunden, dass sich dasselbe bis zu 15 Procent in Mandelöl löst. Auch in geschmolzener Cacaobutter ist es löslich, scheidet sich aber wieder aus, wenn dasselbe während des Erkaltes nicht öfters umgerührt wird. Man kann entweder aus einer solchen Lösung von bestimmter Stärke durch Zusatz von Zucker eine Pillenmasse machen, oder, was zweckmässiger ist, die Lösung in Cacaobutter mit Cacaomasse unter Erwärmen zu einer Pasta mischen, aus der Pillen geformt werden. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 506. 1880. p. 602.*) Wp.

**Cortex. cinnamomi, Cassia vera, Cassia lignea.** — Diese Rinden sind zwar nicht schwer zu unterscheiden, wenn man sie in unversehrten Stücken vor sich hat, anders ist es aber, wenn sie in Pulverform betrügerischerweise untereinander gemengt sind. Hehner hat versucht, solche Verfälschungen auf chemischem Wege nachzuweisen. Er hat Aschenbestimmungen von jeder einzelnen Rinde gemacht, wobei sich herausstellte, dass Cort. cinnam. (Zeylon.) und Cassia vera im Aschengehalt fast gleichkommen, während Cassia lignea weniger Asche liefert als beide. Der Hauptunterschied liegt aber darin, dass die Asche von Cort. cinnamomi unter 1 Proc. Manganoxyd enthält, während sich in der Asche von Cassia vera über 1 Proc. und Cassia lignea sogar bis zu 5 Proc. Manganoxyd finden, so dass man es sofort an der graubraunen Farbe der Asche erkennen kann. Fraglich bleibt es freilich noch, ob dieser Unterschied unter allen Umständen gilt, ob nicht der Boden, auf dem die Bäume wachsen, die Aschenbestandtheile bedingt und modificirt. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 498. 1880. pag. 545.*) Wp.

**Aspidium marginale Sw.** — Nach Kennedy kommt dieser Farn in grosser Menge in den Wäldern und an den Waldabhängen von Shuylkill-County, Nordamerika, vor und hat nicht nur im Habitus, sondern auch in chemischer Beziehung sehr grosse Aehnlichkeit mit unserem Aspid. filix mas. Ein mit Aether aus dem frisch getrockneten Rhizom bereitetes Extract ist weder in seinen äussern Eigenschaften, noch in seinen Bestandtheilen (Filixsäure etc.) von dem deutschen Extr. filicis maris zu unterscheiden, wirkt auch eben so kräftig gegen Bandwurm wie dieses. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 497. 1880. p. 522.*) Wp.

**Aetherisches Oel der Aloë.** — G. und H. Smith in Edinburgh haben durch Destillation von 500 Pfund Barbadois Aloë mit Wasser etwa 8 g. ätherisches Oel erzielt. Dasselbe ist blassgelb,

vom spec. Gew. 0,863, siedet bei  $266 - 271^\circ$ . Die Aloë hat davon ihren eigenthümlichen Geruch. Der Geschmack des Oels erinnert an Pfeffermünzöl, aber der Siedepunkt des letztern liegt schon bei  $190^\circ$ . (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 501. 1880. p. 613.*) Wp.

**Die Alkaloïde aus Belladonna, Datura, Hyoscyamus und Duboisia.** — Im weiteren Verfolg dieser Alkaloïdfrage giebt Ladenburg folgende Daten.

1) *Atropa Belladonna* enthält mindestens 2 Alkaloïde, ein specifisch schweres und ein leichtes Atropin. Das erstere bildet ein bei  $135 - 137^\circ$  schmelzendes, glanzloses Goldsalz und ist das allgemein als Atropin bekannte Alkaloïd, welchem zuerst Liebig die richtige Formel  $\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{NO}^3$  gab.

Das leichte Atropin schmilzt bei  $107^\circ$ , liefert beim Umkrystallisiren kleine Nadeln und lässt sich leicht in das bei  $159^\circ$  schmelzende Goldsalz verwandeln, es hat dieselbe Zusammensetzung und ist identisch mit dem Hyoscyamin.

2) *Datura Stramonium* enthält gleichfalls 2 Alkaloïde, die nach ihrem Gewichte vorläufig auch wieder als schweres und leichtes Daturin unterschieden werden. Bei dieser Pflanze herrscht im Gegensatz zur *Belladonna* das leichte Alkaloïd wesentlich vor. Das schwere Daturin ist ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin; aus seinem Goldsalz lässt sich durch wiederholtes, sechsfaches Umkrystallisiren reines, bei  $159^\circ$  schmelzendes Hyoscyamin-goldsalz darstellen; ferner lässt sich aus dem schweren Daturin durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reines Atropin isoliren.

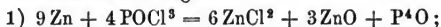
Das leichte Daturin ist identisch mit dem Hyoscyamin.

3) Auch *Hyoscyamus* enthält 2 Alkaloïde: ein krystallinisches, das Hyoscyamin, welches durch sein bei  $159^\circ$  schmelzendes, in glänzenden Blättern krystallisirendes Goldsalz charakterisirt ist, und ein amorphes Hyoscyamin, welches im Handel als braunes, zähes Harz vorkommt. Dasselbe enthält ein bisher unbekanntes Alkaloïd, mit dessen näherer Untersuchung Ladenburg noch beschäftigt ist.

4) Aus *Duboisia myoporoides* konnte Verfasser nur ein einziges Alkaloïd isoliren, dessen Identität mit Hyoscyamin er schon früher erwiesen hat. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 13, 909.*) C. J.

**Die Einwirkung einiger Metalle und Metalloïde auf  $\text{POCl}_3$**  studirten B. Reinitzer und H. Goldschmidt und fanden dabei, dass meistens dem  $\text{POCl}_3$  der Sauerstoff entzogen wird unter Bildung von  $\text{PCl}_3$ , im selteneren Falle jedoch alle 3 Chloratome an das Metall treten unter Bildung von Phosphoroxyd. Alle übrigen Producte, wie  $\text{P}^2\text{O}^5$  und  $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ , verdanken ihre Bildung

sekundären Processen. Das Phosphoroxyd, welchem die Formel  $P^4O$  zukommt, bildet sich z. B. bei der Einwirkung von Zink auf  $POCl^3$ . Die Reaction findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, rascher beim Erhitzen auf  $100^0$ , wobei sich  $P^4O$  als rother, amorpher Körper ausscheidet. Daneben fanden sich als Reactionsproducte Zinkchlorid und metaphosphorsaures Zink. Der Vorgang ist vermuthlich der folgende:



(Ber. d. d. chem. Ges. 13, 845.)

C. J.

**Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberhaloïdsalzen** stellte O. Klein dar.

Anilin und Quecksilberbromid,  $HgBr^2 + 2 C^6H^7N$  bildet lange, weisse Nadeln und entsteht beim Erhitzen beider Verbindungen auf  $100—120^0$ . Analog wird die Quecksilberjodidverbindung erhalten, ferner die entsprechenden Toluidinverbindungen, von denen Verfasser die o-Toluidin- und p-Toluidinverbindungen darstellte. (Ber. d. d. chem. Ges. 13, 834.)

C. J.

**Carobablätter.** — Die Carobablätter stammen her von *Cy-bistas antisymphilitica* Martius (*Jacaranda procera*, Sprengel) einer *Bignoniacee*. In Brasilien werden Decocte dieser Blätter angeblich mit Erfolg gegen Syphilis verwandt. Nach O. Hesse dürfte der Werth der Blätter als Heilmittel weit überschätzt werden, da dieselben gänzlich alkalöidfrem sind und ausser einer geringen Menge Harz, welche den aromatischen Geschmack zu bedingen scheint, nichts der Erwähnung werthes enthalten. (Ann. Chem. 202, 150.)

C. J.

**Isomere Paraffine.** — F. Hermann hat ausgerechnet, dass nach der Structurtheorie 355 Paraffine der Formel  $C^{12}H^{26}$  und nicht weniger als 802 der Formel  $C^{13}H^{28}$  möglich sind. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 792.)

C. J.

**Caryophyllin.** — Das Caryophyllin hat dieselbe empirische Zusammensetzung, wie der Campher. E. Mylius nimmt die doppelte Molecularformel des Camphers, also  $C^{20}H^{32}O^2$ , als die des Caryophyllins an. Nach neueren Untersuchungen giebt E. Hjelt dem Caryophyllin die Formel  $C^{40}H^{64}O^4$ , da er bei der Behandlung desselben mit Phosphorpentachlorid zwei Chlorproducte erhielt, die sehr gut stimmten mit



(Ber. d. d. chem. Ges. 13, 800.)

C. J.



**Zur Kenntniss des salzsauren Morphiums.** — Bekanntlich löst sich Morph. hydrochl. schwerer in Alkohol als in  $H^2O$ . Nimmt man 1 Theil Morphinsalz und 20 Thle. Alkohol und erwärmt das Gemisch, so erfolgt fast augenblicklich Lösung, aber gleich darauf Abscheidung einer schweren Krystallmasse. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich noch weitere Mengen dieser Krystalle ab, bis endlich die ganze Lösung zu einer dichten Masse feiner Krystallnadeln erstarrt; beim Erwärmen lösen sich die letzteren wieder auf, während die schweren, körnigen Krystalle zurückbleiben.

Dieselbe Substanz erhält man nach O. Hesse bei Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel; die körnigen Krystalle scheiden sich beim Erwärmen der Lösung — ohne obige Krystallnadeln — fast sofort aus, werden gesammelt und mit Methylalkohol abgewaschen.

Bei der Untersuchung erwies sich die fragliche Verbindung als wasserfreies Morphinchlorhydrat  $C^{17}H^{19}NO^3, HCl$ , welches sich unter den angegebenen Bedingungen stets bildet und in Alkohol sehr schwer löslich ist. (*Ann. Chem.* 202, 152.) C. J.

**Zur Kenntniss der Pereirorinde.** — Unter dem Namen Pereirin wird nach O. Hesse in Brasilien eine gelbbraune amorphe Substanz als Mittel gegen Fieber angewendet, welche aus der Rinde eines Baumes gewonnen wird, dessen botanischer Name nach Peckolt *Geissospermum Vellosii* ist. Nach Baillon dagegen stammt diese Pereirorinde von *Geiss. laeve*.

Nach O. Hesse enthält diese Rinde mehrere Alkaloide, welche man gewinnt, wenn man die zerkleinerte Rinde mit kochendem Weingeist extrahirt, verdunstet und den Rückstand nach dem Uebersättigen mit Soda mit Aether ausschüttelt. Die ätherische Lösung wird dann mit essigsaurem Wasser geschüttelt und der grösste Theil des Aethers abdestillirt; darauf wird die essigsaure Lösung von dem restirenden Aether getrennt und mit wenig reinem Aether und überschüssigem Ammoniak geschüttelt, wobei sich ein Alkaloid — das Geissospermin Hesse's — ausscheidet. In der Mutterlauge bleibt das Pereirin und anscheinend ein weiteres Alkaloid.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wird das Geissospermin gereinigt und bildet dann kleine weisse Prismen; es ist leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol und nahezu unlöslich in Wasser und Aether.

Es hat die Zusammensetzung  $C^{19}H^{24}N^2O^2 + H^2O$ , zeigt in alkoholischer Lösung basische Reaction und kann durch Säuren neutralisirt werden, mit denen es zum Theil wohl charakterisirte Salze bildet.

Das Pereirin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren und wird aus letzteren durch Ammoniak oder Kali- oder Natronlauge gefällt. Es giebt mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  ein amorphes, in Alkohol leicht lösliches Salz. Die Formel des Pereirin ist  $\text{C}^{19}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}$ , es enthält also 1 Atom O weniger als das Geissospermin. (*Ann. Chem.* 202, 141.) C. J.

**Bestandtheile des Ingwers.** — Thresh machte seine Untersuchungen zunächst mit einer guten Sorte Jamaika-Ingwer. Später wurden auch andere Handelssorten einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Das Pulver desselben wurde nach einander mit Aether, Wasser, rectificirtem Spiritus, einprocentiger Sodalösung und einprocentiger Salzsäure ausgezogen, jeder Auszug dann weiter untersucht.

In dem ätherischen, von Aether möglichst befreiten Extracte finden sich die wichtigsten Bestandtheile des Ingwerrhizoms und zwar ein weisses krystallinisches Fett, ein weiches, rothes Fett, zwei Harzsäuren, ein neutrales Harz, flüchtiges Oel und der von Thresh Gingerol genannte Körper, dem der Ingwer den reizenden Geschmack und seine hauptsächliche Wirksamkeit verdankt.

Wasser löst aus dem Aetherextract eine beträchtliche Menge Weichharz, das sich beim Abdampfen absetzt. Ausserdem enthält die Flüssigkeit merkliche Mengen eines Alkaloids.

Behandelt man das Aetherextract nach dem Wasser mit Petroleumäther, so setzt sich beim Verdunsten des letzteren das weisse krystallinische Fett ab. Entfernt man aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit den Rest des Petroleumäthers durch einen warmen Luftstrom und lässt durch den Rückstand Wasserdämpfe hindurchgehen, so destillirt das ätherische Oel. Was dann zurückbleibt, ist ein rothes Fett von Schmalzconsistenz.

Der nach Behandlung des Aetherextracts mit Wasser und Petroleumäther bleibende Rückstand ist halbflüssig, fast geruchlos, schmeckt aber sehr stechend und löst sich vollständig in starkem Alkohol. Von funfzigprocentigem Spiritus wird nur ein Theil gelöst, der Rückstand verhält sich wie ein neutrales Harz.

Die Lösung in 50 proc. Spiritus wird durch neutrales und basisch essigsaures Blei, durch Kalk und Baryt-Wasser stark gefällt. Der anfangs entstehende Niederschlag ist heller als der spätere. Durch Zersetzung des Kalkniederschlags mittelst Schwefelsäure unter Alkohol, Entfernung der überschüssigen Säure mit Barytwasser und Abdampfen des Alkohols erhält man einen schwarzbraunen, spröden, harzartigen Rückstand von schwach reizendem Geschmack, der nach Thresh aus zwei sauren Harzen besteht.

Die spirituöse Flüssigkeit, aus der sich die Harzkalkverbindung abgeschieden, wird durch verdünnte Schwefelsäure stark getrübt und enthält demnach eine lösliche Kalkverbindung. Beim

Abdampfen desselben nach Abscheidung des schwefelsauren Kalks und der überschüssigen Schwefelsäure bleibt ein halbflüssiger, hellrother, intensiv stechender Körper, das Gingerol.

Auf die Extraction des Ingwers mit Aether liess Thresh die Maceration und Percolation mit Wasser folgen. Das Percolat reagirte sauer und bildete beim Abdampfen eine Haut, die sich durch Umrühren wieder lösen liess. Es gab mit Ammoniak eine reichliche Fällung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und wurde durch Säuren wie durch essigsaures Blei und Alkohol niedergeschlagen. Die nähere Untersuchung zeigte einen Gehalt an Gummi und eiweissartigen Körpern, Spuren eines Alkaloids, Aepfelsäure, phosphorsaure Magnesia und saurem oxalsauren Kali. Zucker und Stärke liessen sich nicht nachweisen.

Die nach der Extraction mit Wasser folgende Behandlung mit Alkohol gab eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen einen geringen harzartigen Rückstand hinterliess. Derselbe löste sich in alkalischen Flüssigkeiten. Nach Behandlung desselben mit Säuren zeigte sich nichts von Zuckerbildung.

Durch Digestion des Ingwerrückstandes mit einprocentiger Sodalösung wurde eine schleimige Flüssigkeit erhalten, die sich durch Säuren nur wenig trübte; aber durch Alkohol stark gefällt wurde. Der Niederschlag ist nach Thresh Metarabin, eine Modification von Gummi. Er enthält eine Spur Stickstoff und hinterlässt beim Glühen 5 Procent Asche. Die alkalische Flüssigkeit sammt dem Ingwerrückstande wurde verdünnt und gekocht, um Stärke aufzulösen, dann durch Sedimentiren und Decantiren vom Ungelösten getrennt und letzteres mit einprocentiger Salzsäure ausgekocht. Die saure Flüssigkeit trübte sich schwach beim Neutralisiren, gab aber mit Alkohol flockigen Niederschlag von einer dem Pararabin verwandten Substanz. Beim Einäschern hinterblieben 20 Procent Asche, meist Kalk und phosphorsaurer Kalk.

In gleicher Weise hat Thresh auch noch eine zweite Sorte Jamaika-, Cochin- und Afrikanischen Ingwer untersucht und das vergleichende Resultat in einer Tabelle zusammengestellt.

	1.	2.	3.	4.
Aetherextract . . . .	5,64	3,28	4,97	8,06
Wässriges Extract . .	9,45	12,00	12,10	7,50
Alkohol. Extract . . .	0,80	0,40	0,28	0,63
Alkalisch. Extract . .	23,88	28,08	8,12	1,86
Stärke . . . . .	18,75	18,12	15,79	13,50
Saures Extract . . . .	4,32	1,00	14,96	10,92
Cellulose etc. . . . .	21,08	20,13	25,45	38,74
Feuchtigkeit . . . . .	11,02	13,42	13,53	14,52
Asche . . . . .	5,06	3,57	4,80	4,27
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Auffallend ist es, dass die am höchsten geschätzte Ingwersorte, die zuerst untersuchte, in ihrem Aetherextract nur etwa halb soviel flüchtiges Oel enthält, wie die anderen Sorten, sowie auch weniger Gingerol, als die zweite Sorte Jamaika und der Afrikanische, etwa ebenso viel wie der Cochin-Ingwer. Der auffallendste Unterschied zeigt sich aber in dem Gehalt an Pararabin und Metarabin. Man kann leicht Jamaika- von Cochin-Ingwer unterscheiden, wenn man deren Pulver mit einprocentiger Sodalösung macerirt. Doch fällt dieser Unterschied fast ganz weg, wenn man von jeder Sorte den fasrigen Antheil abgesiebt hat. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. Nro. 480 u. Nro. 479. pag. 171.*) Wp.

**Petroleumspiritus oder Benzolin.** — Eine gewisse äussere Aehnlichkeit hat Veranlassung gegeben, die im Handel als Benzin, Benzen, Benzol und Benzolin vorkommenden Flüssigkeiten nicht blos dem Namen nach, sondern thatsächlich mit einander zu verwechseln, die eine für die andere zu substituiren. Der Kohlenwasserstoff Benzol oder Benzen ist nach Allen der Hauptbestandtheil der Steinkohlentheer-Naphtha, im Petroleumspiritus oder der Mineral-Naphtha kommt er nur in sehr geringer Menge vor. Die Namen Benzin und Benzolin bezeichnen nur gewisse Sorten des Petroleumspiritus. Allen hat folgende Unterschiedsmerkmale zwischen Petroleumspiritus und Steinkohlentheernaphtha oder Benzol aufgestellt.

Petroleumspiritus, Benzolin oder Benzin.	Steinkohlentheer-Naphtha oder Benzol.
1) Besteht aus Heptan $C^7H^{16}$ und dessen Homologen.	1) Besteht aus Benzen $C^6H^6$ und dessen Homologen.
2) Heptan enthält 84 Proc. Kohlenstoff.	2) Benzen enthält 92,3 Proc. Kohlenstoff.
3) Brennt mit schwach russender Flamme.	3) Brennt mit stark russender Flamme.
4) Beginnt bei $54-60^\circ$ zu sieden.	4) Beginnt bei etwa $80^\circ$ zu sieden.
5) Spec. Gew. etwa 0,69 bis 0,72.	5) Spec. Gew. ungefähr 0,88.
6) Riecht nach Petroleum.	6) Riecht nach Steinkohlentheer.
7) Löst Jod mit Himbeerrother Farbe.	7) Löst Jod mit der Farbe des übermangans. Kalis in Lösung.
8) Löst Steinkohlenpech kaum bis zur Färbung.	8) Löst Steinkohlenpech zu einer dunkeln Flüssigkeit.
9) Mit einem Drittel seines Volums krystallisirter Carbonsäure geschüttelt, löst sich nichts davon.	9) Mischt sich mit absoluter Carbonsäure in allen Verhältnissen.

- 10) Erfordert 2 Vol. absoluten Alkohol oder 4—5 Vol. methylirten Spiritus von 0,828 zur völligen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.
- 10) Mischbar mit absolutem Alkohol in jedem Verhältniss. Bildet eine homogene Flüssigkeit.

Diese Unterschiede reichen zwar völlig aus, Benzin von Benzol jedes für sich zu charakterisiren, sie lassen aber bei Mischungen beider im Stich. Nach Allen wirkt Salpetersäure nur in sehr geringem Maasse auf ersteres, dagegen greift sie Benzol stark an, indem sie Nitroverbindungen damit erzeugt. Man kann diesen Umstand benutzen, nicht nur um Mischungen beider zu constatiren, sondern selbst zu einer ziemlich genauen quantitativen Trennung der gemischten Körper. Zu dem Zwecke wird ein bestimmtes Maass der zu prüfenden Mischung (4—6 C. C.) mit dem vierfachen Vol. Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Flasche gemischt. Die Einwirkung unterstützt man durch gelindes Erwärmen. Nach 5 Minuten lässt man abkühlen und giesst den Inhalt der Flasche in ein enges graduirtes Glasrohr. Die sich an der Oberfläche abscheidende ölige Schicht wird gemessen, sie giebt ziemlich genau die Menge des vorhanden gewesenen Benzins an, da dasselbe fast ganz intact geblieben, während die untere Schicht die in der Salpetersäure mehr oder weniger löslichen Zersetzungsproducte des Benzols enthält. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 481. 1879. pag. 215.*)

Wp.

In Franzensbad sind zwei neue Eisenquellen gefasst worden, welche Prof. Gintel analysirte. Diese Quellen, mit Rücksicht auf ihre Lagen gegen Franzensbad, die „Westliche“ und die „Oestliche“ Quelle genannt, haben ein frisches, farb- und geruchloses Wasser von angenehm säuerlich-salzigem Nachgeschmack. Das Wasser reagirt sauer und hat eine Temperatur von + 10,5° C.

Die Analyse ergab in 10,000 Theilen Wasser.

	Westliche Quelle.	Oestliche Quelle.
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,3604	0,4951
- Natron . . . . .	8,3536	9,3224
Chlornatrium . . . . .	3,2763	3,6698
Doppelt kohlensaures Natron . . .	2,9264	1,8584
- Lithion . . . . .	0,0290	0,0266
- Eisenoxydul . . . . .	0,3902	0,5474
- Manganoxydul . . . . .	0,0334	0,0464
- Kalk . . . . .	1,4563	1,3677
- Magnesia . . . . .	0,4568	0,6793
Basisch phosphorsaure Thonerde .	0,0744	0,1019
Kieselerde . . . . .	0,7365	0,7912
Völlig freie Kohlensäure . . . .	25,1221	25,1666

Beide Quellen stehen sich sonach fast gleich und unterscheiden sich nur durch verschiedenen Gehalt an kohlensaurem und schwefelsaurem Natron. Sie gehören in die Klasse der eisenreichen, alkalisch-salinischen Sauerlinge und stehen dem Mineralsäuerling Cartellieri's sehr nahe, den sie an Gehalt von kohlensaurem Eisen-oxydul, an Kalkcarbonat und an freier Kohlensäure übertreffen. (*Med. chir. Rundschau. Jahrg. XX. p. 897.*) C. Sch.

**Physiologische Wirkung des Jodoform und Umwandlung im Organismus.** — A. Högyes ist unabhängig von Binz zum Theil zu übereinstimmenden Resultaten wie Letzterer gelangt. Die Resultate der von H. gemachten Untersuchungen lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: Für Hunde, Katzen und Kaninchen ist Jodoform ein Gift; für den Hund liegt die tödtliche Dosis ungefähr bei 1,5 g., für die Katze bei 7,5 g., für das Kaninchen zwischen 1 — 5 g. auf 1 Ko. Körpergewicht.

Schon in geringeren Dosen verursacht es bei Hunden und noch mehr bei Katzen Schläfrigkeit und zwar ist während dieses narkotischen Zustandes lebhaftere Reflexerregbarkeit erhalten. Einige Tage nach der Einverleibung mässiger Jodoformgaben tritt in Folge von Herz- und Athmungslähmung der Tbd langsam und ohne Krämpfe ein; und findet sich bei der Section neben beträchtlicher Abmagerung des Thieres fettige Degeneration in Leber und Nieren, ausserdem auch im Herzen und den Körpermuskeln. — In ungelöstem Zustande eingeführt, gleichviel, ob in resp. unter die Haut, ob in den Darmkanal, oder in eine seröse Höhle, löst es sich in Fettstoffen, mit denen es jeweilig zusammentrifft; aus dieser Lösung oder, wenn das Jodoform schon in Fett- resp. Oellösung einverleibt ist, wird durch Dissociation Jod frei, welches von dem Eiweiss der Umgebung zu Jodalbumin gebunden, als solches zur Resorption gelangt, gewöhnlich ohne an der Applicationsstelle Gewebsveränderungen zu erzeugen. Künstlich bereitetes Jodalbumin verursacht bei Hunden und Katzen ebenfalls leichte Narkose und führt zu fettiger Leber- und Nierendegeneration, nur dass diese weniger intensiv ist, als nach Jodoform. Jodalbumin und Jodoform treten hauptsächlich mit dem Harn, Jodöl vorwiegend mit den Excreten des Darmes in Form von löslichem Jodalkali aus.

Die locale Wirkung des Jodoforms ist als protrahirte Jodwirkung aufzufassen, bei welcher das dissociirte Jod, an Eiweiss gebunden, allmählich resorbirt wird; bei der allgemeinen Wirkung treten daneben noch Veränderungen auf, die bei der reinen Jodwirkung fehlen und für die sich vor der Hand eine Erklärung nicht geben lässt. (*Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmac. Bd. X. pag. 228 — 260. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XX. pag. 659.*) C. Sch.

**Beweglichkeitsdauer des Spermatozoën.** — Marzò fand nach 24, Lewin nach 36, Hofmann nach 72, Valentin nach 83 Stunden noch Beweglichkeit der Samenfäden. Es verdienen die Lebensdauer der Spermatozoën besonders in der Richtung verfolgt zu werden, ob daraus etwa Schlüsse auf die seit dem Tode verflossene Zeit sich ziehen lassen. (*Annales d'Hygiène publ.* 1879. *Juillet. Med. chir. Rundschau.* Jahrg. XX. p. 710.) C. Sch.

**Milzbrandcarbunkel.** — Auf verschiedenen Wegen sind Pasteur und Toussaint, welche amtlich in der Baue Untersuchungen über den Milzbrand anstellten, zu gleichen Resultaten über die Entstehungsweise der Krankheit gekommen.

Pasteur füttert Hammel mit Futter, welches mit einer Milzbrandbakterien enthaltenden Flüssigkeit begossen war und erzielte nur einige Erkrankungen, welche dem spontanen Carbunkel entsprechen. Wurden aber die Thiere mit Futter gefüttert, welches leichte Verwundungen im Munde hervorzurufen geeignet war, wie Disteln etc., so wuchs die Zahl der Erkrankten in bemerkenswerther Weise. Die Autopsie zeigte, dass die Affection im Munde und dem hinteren Rachen begonnen hatte. Hieraus folgert Pasteur, dass der Carbunkel sich den Thieren durch die mit Milzbrandbakterien inficirte Nahrung mittheilt, aber nur dann, wenn die Thiere kleine Verwundungen im obern Digestionstractus bereits haben, oder während des Fressens sich zuziehen. Toussaint ging von der pathologisch-anatomischen Thatsache aus, dass man bei den obducirten Thieren die Bakterien ausser in den Blutgefässen, nur in den Lymphdrüsen findet, welche auf der Strasse der von dem Infectionspunkte ausgehenden Lymphgefässe liegen, dass man also stets aus dem Befunde auf den Sitz des Infectionseinganges schliessen könne. Auf Grund der Befunde schliesst Toussaint, ebenso wie Pasteur nach seinen Befunden, dass die Eintrittsstelle der Infection gewöhnlich Mund- und Rachenschleimhaut ist, und hält es für wahrscheinlich, dass kleine Verwundungen an diesen Theilen die eigentlichen Eingangspunkte für die durch die Nahrung bewirkte Infection darstellen. (*Gaz. med.* 189. 10. — *Berlin. klin. Wochenschr.* 1879. 20. *Med. chir. Rundschau.* Jahrg. XX. pag. 701.) C. Sch.

**Pathogenetische Bedingungen der Albuminurie.** — In einer längern Abhandlung über das Wesen und die Entstehung der Albuminurie, basirend auf eigenen klinischen Experimenten und Erfahrungen, kommt J. W. Runeberg zu folgender, von der jetzt allgemein angenommenen abweichenden Ansicht.

Die Transsudation von Serumalbumin in den Harn findet stets in den Glomerulis Malpighi statt. Sie wird bedingt durch eine vermehrte Permeabilität der Wandungen der Gefässschlingen und der

diese bedeckenden Epithelmembran; in Folge dessen können die im Blutserum suspendirten Albuminpartikelchen, die unter normalem Verhältniss die Membranen der Glomeruli nicht im Stande sind zu durchdringen, nunmehr zum Theil mit den übrigen Bestandtheilen des Harns hinüberfiltriren.

Diese vergrößerte Permeabilität wird bei sonst gesunden Nieren bereits durch eine bedeutendere Verminderung der Differenz zwischen dem Blutdrucke innerhalb der Glomeruli und dem in den Harnkanälchen herrschenden Gegendruck hervorgerufen.

Die accidentelle oder transitorische Albuminurie wird dabei bedingt durch eine bedeutendere Verminderung des Blutdruckes in den Glomerulis Malpighi oder eine Steigerung des Druckes in den Harnkanälchen oder auch durch beide Umstände zusammen.

Bei der persistirenden Albuminurie hingegen wird die vergrößerte Permeabilität der Filtrationsmembran durch einen die Gefäßschlingen der Glomeruli betreffenden Entzündungs- oder Degenerationsprocess bedingt; doch beeinflussen auch hier die Druckverhältnisse merkbar die Permeabilität, in Folge dessen den Albumingehalt des Harns in derselben Richtung, wie in den vorhergehenden Fällen.

Ein Theil der Albuminstoffe, wie Eialbumin und Hämoglobin, ist in höherem Maasse filtrirbar als das Serumalbumin. Sobald also diese Stoffe in irgend einer Art mit dem Serum des Blutes gemischt werden, filtriren sie gleich den löslichen Salzen auch bei normalen Blutdruckverhältnissen und gesunden Nieren sofort in den Harn über. (*Arch. f. klin. Med.* XXIII. II. III. 1879. *Med. chir. Rundschau.* Jahrg. XX. pag. 616.) C. Sch.

**Haare Lebender und Todter.** — Nach Galippe haben Haare, welche einem Lebenden abgeschnitten worden sind, einen charakteristischen Geruch, den sie auch trotz Abwaschen und andern Behandlungsweisen behalten, während von Todten stammende Haare sich von den von Lebendem stammenden durch vollständigen Mangel an Geruch unterscheiden.

Die Haare verschiedener Racen haben verschiedene Kennzeichen, durch die sie von einander unterschieden werden können. Die Haare der Chinesen behalten einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch; die in der Masse schwarz gefärbten Haare erscheinen bei durchscheinendem Lichte roth. Sie sind polyedrisch. Die Haare hysterischer Frauen sollen manchmal einen eigenthümlichen Geruch haben, an dem sich erkennen lässt, ob ein Anfall bevorsteht. Gewisse Haare bewahren noch nach mehreren Monaten einen eigenthümlichen electrischen Zustand, manche sondern sich unter dem Einflusse der Electricität von der Masse ab und bilden damit einen Winkel von etwa 45 Grad. (*Gaz. de Paris* 1879. 7. *Med. chir. Rundschau.* Jahrg. XX. pag. 628.) C. Sch.



**Glyceritum Ferri subsulphatis.** — Eines der pharmaceutischen Bedürfnisse der Gegenwart ist ein flüssiges Präparat von Monsel's Salz, das frei ist von Säure oder irritirenden Eigenschaften, in bestimmter und leicht zu erreichender, dem Salze entsprechender Stärke herzustellen ist und zur Basis Glycerin oder eine andere Flüssigkeit hat, welche Gewebe durchdringen kann. Extempore dargestellte Präparate dieses Salzes sind neuerdings sehr in Aufnahme gekommen bei Behandlung verschiedener Arten von Schleimhautleiden und chronischen Geschwüren, wobei eine starke adstringirende Wirkung nöthig ist; auch gegen Diphtheritis werden sie empfohlen. Bei vaginalen, rectalen und localen Blutungen sollen sie vor der officinellen Lösung den Vorzug haben, dass sie nicht so harte und irritirende Concretionen in diesen empfindlichen Theilen bilden. Aber allen Anforderungen entsprechende Präparate können nicht extempore aus dem Eisensubsulphat bereitet werden, so dass eine bestimmte Methode nothwendig erscheint.

Das sogenannte Persulphat des Handels trifft man als gelbes Pulver oder als pulverige Massen an. Es ist sehr langsam und unvollkommen löslich im Wasser und Glycerin, weil es wahrscheinlich Oxysulphat enthält. Ein völlig lösliches und zerfliessliches Monsel's Salz kann erhalten werden durch Eindampfen der officinellen Lösung bei mässiger Hitze in Porzellan- oder Glasschalen. Dies ist aber dann ein nicht beständiges und schwer zu handhabendes Salz. Seine leichte Veränderlichkeit fordert dazu auf, daraus ein Glycerit von bestimmter Stärke zu bereiten, so dass es sofort zur Anwendung bereit ist oder durch einfache Verdünnung so gemacht werden kann.

Ein Glycerit, das 50 Gewichts-Prozent des Salzes enthält, scheint das praktische zu sein und besitzt Eigenschaften, welche eine solche Normalstärke wünschenswerth machen.

Die Darstellungsmethode ist nach Sayre, dass zuerst eine Lösung des Subsulphats bereitet und diese bei mässiger Wärme in einer tarirten Schale eingedampft wird, bis eine sehr dicke, zähe Flüssigkeit entstanden ist, der dann das zum obigen Procentgehalt nöthige Glycerin zugesetzt wird. Die Menge des trockenen Eisensubsulphats in der officinellen Lösung beträgt nach sorgfältigen Untersuchungen 47 Procent. Die Anwendung von Gewicht statt Maass ist bequemer und giebt sicherere Resultate.

Die Vorschrift wäre: 6,127 Gran Liquor Ferri subsulphatis werden zu 3,963 Gran eingedampft und bei unterhaltener Wärme so viel Glycerin zugesetzt, dass das Ganze an Gewicht 5,760 Gran beträgt. Dies ergiebt den obigen Procentgehalt an trockenem Salz, wovon das halbe Gewicht Monsel's Salz ist. Jede Drachme Flüssigkeit repräsentirt etwa 50 Gran Eisensubsulphat, oder genau 51,08 Gran.

Dieses Präparat kann in jedem Verhältnisse verdünnt werden, mit Wasser oder Glycerin, ohne dass seine Transparenz leidet. Seine Klebrigkeit verleiht ihm einen so plastischen Charakter, dass es auf den kranken Flächen haften bleibt, so dass die styptischen Eigenschaften des Eisensalzes zur Wirkung kommen, daneben aber auch die erweichenden Eigenschaften des Glycerins, so dass sich keine irritirenden Klümpchen und Krusten bilden. (*American Journal of Pharm. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. pag. 550 seq.*) R.

**Morphiumbestimmung.** — Die von Petit angegebene Methode ist zwar einfach und schnell ausführbar, aber man kann dabei leicht zu viel oder zu wenig Ammoniak zusetzen, da die Stärke dieses Reagens sehr variirt. Ebenso bequem und einfach wie die Methode von Petit ist die von Rother, der als präcipitirendes Agens doppeltkohlensaures Natron anwendet.

Man reibt 12,180 g. Opium mit so viel Wasser, dass ein Magma entsteht und lässt dieses 6 Stunden in Ruhe. Dann wird filtrirt, der Rückstand von neuem verrieben, stehen gelassen, und derselbe Process mit dem Rückstande so oft wiederholt, bis 3,5078 Hektog. Flüssigkeit erhalten sind. Diese wird auf dem Wasserbade zu 4,384 Dekag. eingedampft, filtrirt, und das Filter mit einer kleinen Menge Wasser ausgewaschen. Nun werden 3,654 g. in der möglichst kleinsten Menge Wasser gelöstes doppeltkohlensaures Natron zugesetzt, das Ganze 12 Stunden bei Seite gestellt, dann auf ein Filter gebracht, und der Niederschlag zuerst mit etwas Wasser ausgewaschen, dann mit einer Mischung von je 21,924 g. Alkohol, Aether und Wasser. Dann wird der Rückstand getrocknet und gewogen.

Man erhält so ein Product, das in Aetzkali völlig löslich und demnach fast reines Morphinum ist.

Phil. Hoglan erhielt nach dieser Methode aus einem Opium volle 10 Procent Morphinum und versuchte dann auch andere Methoden. Er erhielt aus 12,180 g. Opium nach dem Process von Rother 1,279 g. Morphinum, nach der Methode von Staples 1,096 g., nach Petit 1,221 g., nach Fordos 1,218 g. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. p. 541 seq.*) R.

**Wallnussblätter.** — Im September gesammelte Wallnussblätter erschöpfte John B. Turner zuerst mit Petroleumbenzin. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein fettiger Rückstand, der in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich war. Der Rückstand der ersten Maceration wurde nun mit Aether erschöpft, der ebenso wie Benzin Chlorophyll auszog, aber keine Harzreaction gab. Bei Behandlung der Blätter mit Alkohol wurde neben Chlorophyll Gallussäure und Gerbsäure erhalten. Ein Infusum der Blätter enthält

Tannin, denn durch Eisenchlorid entsteht ein grünlich schwarzer Niederschlag, ebenso entsteht ein Niederschlag auf Zusatz von Leim. Nach Entfernung des Tannins wurde neutrales Eisenchlorid zugesetzt; es entstand ein bläulich schwarzer Niederschlag, dessen Farbe beim Erhitzen verschwand, Gallussäure. Alkohol gab einen, im Wasserüberschuss löslichen Niederschlag, Gummi, und zwar ein eigenthümliches Gummi, denn es gelatinirt nicht mit Lösung von Eisenchlorid oder borsaurem Natron. Jod ergab keine Stärkereaction. Das Gummi wurde ebenso durch Lösung von Bleisubacetat gefällt. Aepfelsäure liess sich im Infusum nicht nachweisen. Das kaltbereitete Infusum zeigte beim Erhitzen Eiweiss. Anscheinend enthalten die Wallnussblätter kein Pectin, denn das Decoct wurde beim Erkalten nicht wolkig. Beim Trocknen verloren die Blätter 58 Procent an Gewicht. Die trocknen Blätter gaben 5,20 Procent Asche, die Kali-, Eisen- und Kalksalze enthält. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. pag. 542 seq.*) R.

**Einige neue Azo-Farben.** — James H. Stebbins stellte folgende Verbindungen dar.

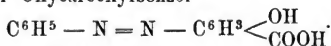
1) Azobenzol-Trinitroxybenzol  $C^6H^5N = NC^6H(NO^2)^3 OH$ . Eine alkoholische Picrinsäurelösung wurde mit einer wässrigen Lösung eines Molecüls Diazobenzolnitrat behandelt.

Nach kurzer Zeit schieden sich aus der Flüssigkeit lange, braune Nadeln ab, welche sehr rasch abfiltrirt wurden, weil eine längere Berührung derselben mit der Mutterlauge sie zersetzte. Mit kaltem Alkohol ausgewaschen und über  $H^2SO^4$  in einer Luftpumpe getrocknet. Die prismatisch langen Nadeln haben Metallglanz, explodiren bei  $70^\circ C$ , sind in kaltem Wasser unlöslich, dagegen in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung leicht löslich. In warmem Alkohol gelöst, geben sie eine schön gelbe Farbe.

2) Azobenzol-Pyrogallol  $C^6H^5 - N = N - C^6H^3(OH)^3$ . Eine alkalische Lösung von Pyrogallol (Trioxybenzol) mit einer wässrigen Lösung eines Molecüls Diazobenzolnitrat behandelt. Ein ziegelrother Niederschlag entsteht sofort, welcher nach einiger Zeit mit wenig Alkohol abgewaschen und getrocknet wird.

Eisessig und Nitrobenzol lösen ihn auf und in dunklen rothbraunen Nadeln krystallisirt er aus. Eine alkoholische Lösung färbt Seide, Wolle ohne Beizmittel schön goldfarbig.

3) Azobenzol-Oxycarboxylbenzol



Diese schöne Orangefarbe entsteht, wenn Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Salicylsäurelösung einwirkt.

Die orangrothen Nadeln sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich.

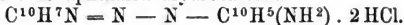
4) Azosulphoxylbenzol-Phloroglucin. Durch Einwirkung der Diazosulphanilinsäure auf eine alkalische Lösung des Phloroglucins entstanden.

Der leichte orange Niederschlag in Wasser gelöst, wurde durch Kochsalz gefällt. Dieses Natronsalz, ein krystallinisches Pulver, ist in Wasser löslich, eine concentrirte Lösung mit starker HCl sauer gemacht, scheidet dünne orange Tüfelchen aus von grünem Glanz. Thierische Faser wurde schön orange gefärbt.

5) Azobenzol-Diamidotoluolnitrat.

Wird eine wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat mit einer Lösung von  $\alpha$ toluylendiamin, m. pt.  $99^{\circ}$  behandelt, so entsteht dieser schöne orange Farbstoff. Die Mischung nimmt sofort eine orangerothe Farbe an und nach kurzer Zeit scheiden sich feine, rothe Nadeln ab. In kochendem Wasser gelöst, die Base durch Ammoniak frei gemacht, fällt als gelbes krystallinisches Pulver nieder, welches bei  $100^{\circ}$  getrocknet wird.

6) Diamidoazonaphthalen Hydrochlorat.



Diese braune Farbe entsteht, wenn Diazonaphthalenhydrochlorat in wässriger Lösung auf Naphthalendiamin in Alkohol gelöst einwirkt. Die langen, braunen Nadeln sind in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol leicht löslich. Starke  $\text{H}^2\text{SO}^4$  löst es schön blau auf.

7) Azobenzol-Sulphocresol



Entsteht, wenn eine alkalische Cresolsulphosäurelösung mit einer wässrigen Lösung des Diazobenzolnitrat behandelt wird. Es ist eine dunkelorange gefärbte Flüssigkeit, welche mit überschüssigem HCl behandelt nach kurzer Zeit lange, braune Nadeln mit Metallglanz abscheidet. In Alkohol sind diese löslich, weniger in heissem Wasser. (*Journal of the american chemical society. Vol. I. No. II. p. 466.*) Bl.

**Ein neues Narcoticum.** — Jamaica Dogwood, *Piscidia erythrina* soll ein starkes Narcoticum, Schlaf- und Schmerz stillend sein.

Auf Baumwolle in einen hohlen Zahn gebracht, soll es Zahnschmerz aufheben. In Brasilien wird es als ein nervenberuhigendes Mittel mit Erfolg angewandt, so dass die Wirkung desselben auf die Centralnerven sein muss. Sein hervorgerufener Schlaf ist ruhig und erfrischend, ohne die Nachwirkungen des Opiums und dessen Präparate. Es besänftigt Bronchialhusten, mässigt Asthma und nervöse Hustenanfälle. Ebenso soll es mit Erfolg in chronischen Leberkrankheiten angewandt werden.

Das Fluid-Extract wird in Gaben von 5 Tropfen gegeben. (*Buffalo Med. Journ. The pharmacist and Chemist. No. 2. 1880. pag. 53.*) Bl.

**Eine Mischung von Chloroform und Aether** hat schon lange als Anästheticum gedient, und es wurden häufig Fragen aufgeworfen nach den Verhältnissen der Mischung und ihren Eigenschaften. Greene schreibt darüber.

Beim Mischen von Aether und Chloroform tritt eine Temperaturerhöhung ein, die grösste Erwärmung tritt ein bei der Mischung in aequimolecularen Verhältnissen. Beim Mischen von 43 g. Aether bei 20° C. mit 60 g. Chloroform bei derselben Temperatur zeigt die Mischung 35° C. Der Aether muss wasserfrei sein, sonst wird die Mischung trübe. Das Volumen schwindet nur wenig, und es kann angenommen werden, dass zwischen beiden Bestandtheilen eine moleculare Verbindung entsteht.

Durch fractionirte Destillation kann die Mischung wieder zerlegt werden. Sie beginnt bei 50 bis 51° C. zu sieden, und es sind mehrfache Fractionen nöthig. Beim freiwilligen Verdunsten verflüchtigen sich beide Substanzen zusammen, und die Mischung verändert sich nicht merkbar. Sie brennt mit russender Flamme, da das Chloroform mit dem Aether verbrennt.

Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass eine labile moleculare Verbindung entstanden ist, wie es schon Atlee annahm, der diese Mischung als Anästheticum allen andern vorzog. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. pag. 292 seq.) R.

**Quillaiatinctur** empfiehlt Henri Collier zur Bereitung von Emulsionen. Dieselbe wird nach Guy's Hospital Pharmacopea nach folgender Vorschrift bereitet:

Gröbliche pulverisirte Quillaiarinde 4 Unzen,  
Rectif. Weingeist . . . . . 1 Pint.

Die Quillaiarinde von *Quillaia saponaria* ist sorgfältig von der Aussenschicht der Rinde zu befreien und hat dann die so bereitete Tinctur eine blassgelbe Farbe.

Quecksilber mit derselben geschüttelt, wird getödtet, also fein zertheilt, ebenso werden fette Oele, Balsame, selbst Chloroform in wässriger Mischung durch geringen Zusatz dieser Tinctur so fein zertheilt, dass sie in pharmaceutischer Hinsicht vielseitige Anwendung findet. (*The druggist circular and chemical gazette*. 1879. p. 202.) Bl.

**Cayaponin.** — Das Alkaloid von *Cayaponia globulosa*, einer Cucurbitaceae Brasiliens, ist in kleinen Gaben von 0,006 g. ein starkes Abführungsmittel, welches keine Schmerzen verursacht. (*New remedies*. 1880. No. 1. p. 21.) Bl.

## C. Bücherschau.

---

**Oenologischer Jahresbericht.** Bericht über die Fortschritte in Wissenschaft und Praxis auf dem Gesamtgebiete von Rebbau, Weinbereitung und Kellerwirthschaft; erstattet unter Mitwirkung von Dr. O. Saare von Dr. C. Weigelt, Director der landwirthschaftlichen Versuchsstation für Elsass-Lothringen. Erster Jahrgang, 1878. Berlin, Verlag von Jul. Springer. 1880.

Der in Vorstehendem näher bezeichnete Jahresbericht ist hervorgegangen aus den seit 20 Jahren erscheinenden Jahresberichten über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agriculturchemie, die, in den ersten Jahren nur wenige Bogen umfassend, allmählich so umfangreich wurden, dass sich eine Theilung des grossen Gebietes nöthig machte.

Ein solcher Theil ist der „Wein (Oenologie)“, und was hierüber in den Jahrgängen 1875—77 referirt worden ist, bildet die Grundlage des vorliegenden Oenologischen Jahresberichtes; doch nur die Grundlage, denn thatsächlich ist derselbe so erweitert, dass er allen Bedürfnissen und Wünschen der önologischen Praxis entsprechen dürfte. Der Inhalt wird auf 4 grössere Kapitel vertheilt: 1) Die Rebe (Düngung und Erziehung, Ampelographie, Vermehrung und Veredelung, Feinde der Rebe, Bestandtheile der Rebe, Weinlese und Mostbehandlung), 2) Gährung (Theorie, practische Gährungsversuche), 3) Wein (Kellergeräthe, Kellerarbeiten, Krankheiten des Weins, Bestandtheile des Weins und ihre Bestimmung), 4) Rückstände von der Weinbereitung und ihre Verwerthung.

Von dem, wie man sieht, ausserordentlich reichen Inhalt interessiren den Apotheker und Chemiker vorzugsweise das zweite und dritte Kapitel und in letzterem wieder der Abschnitt, der von den Bestandtheilen des Weins und ihrer Bestimmung handelt. Es werden zunächst eine Anzahl vollständiger Analysen aufgeführt und dann die Methoden zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Weins, so wie die zur Untersuchung verdächtiger und verfälschter Weine einer Besprechung unterworfen. Vieles hat die Prüfung nicht ausgehalten und Vieles bleibt in der „Chemie des Weins“ noch zu thun übrig.

Dresden.

G. Hofmann.

---

**Tabellen zur chemischen Analyse.** Herausgegeben von Otto Wallach, Professor an der Universität Bonn.

Erster Theil: Verhalten der Elemente und ihrer Verbindungen.

Zweiter Theil: Methoden zur Auffindung und Trennung der Elemente.

Bonn, Eduard Weber's Verlag 1880.

Von vorliegendem Werkchen des bekannten Leiters (gemeinschaftlich mit Kekulé) des Bonner Universitätslaboratorium erscheint der zweite Theil bereits

in zweiter Auflage — früher als „Hülftabellen für den chemisch-analytischen Unterricht“ —, während der erste Theil jetzt neu hinzugekommen ist. Dieser letztere giebt eine gedrängte Uebersicht über die wichtigsten Eigenschaften der Elemente und über die Reactionen der Basen und Säuren. Die Elemente sind nach ihren analytischen Aehnlichkeiten in 10 Gruppen geordnet wie folgt:

1. Gr. Kalium, Natrium, Lithium, Ammoniak.
2. Gr. Barium, Calcium, Strontium.
3. Gr. Magnesium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Ferroverbindungen.
4. Gr. Ferriverbindungen, Chrom, Aluminium.
5. Gr. Arsen, Antimon, Zinn.
6. Gr. Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium.
7. Gr. Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod.
8. Gr. Sauerstoff, Schwefel.
9. Gr. Stickstoff, Phosphor, Bor.
10. Gr. Silicium, Kohlenstoff.

Ein, seinerseits wiederum in 6 Gruppen getheilter „Anhang“ umfasst die selteneren Elemente, wie Cs, Rb, Be, Zr, Au, Pt, Wo u. s. w., und eine Uebersicht über die Reactionen der wichtigsten Alkaloide bildet den Schluss des ersten Theils.

Um unsern Lesern die Anordnung der Tabellen klar ersichtlich zu machen, wollen wir Taf. III. herausgreifen. Kurz und exact werden hier unter No. 8 bis 13 incl. die oben aufgeführten Elemente der dritten Gruppe in Bezug auf ihre hervorragendsten chem. und physikalischen Eigenschaften, ihre Oxydationsstufen etc. abgehandelt, dann die ihnen gemeinsamen Reactionen hervorgehoben und schliesslich eine tabellarische Gegenüberstellung des Verhaltens ihrer Oxydulsalze gegen die Reagentien:  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}^3\text{N}$ ,  $\text{K}^2\text{CO}^3$ ,  $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$ ,  $\text{Na}^2\text{HPO}^4$ ,  $\text{C}^2\text{K}^2\text{O}^4$ ,  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ ,  $\text{KC}^2$ ,  $\text{K}^4\text{FeC}^2$  und  $\text{K}^6\text{Fe}^3\text{C}^2$ .

Der zweite Theil der Tabellen bezweckt nach des Verfassers Worten, dem Lernenden nicht ein mechanisches Schema für die Ausführung der Analysen, sondern vielmehr eine Anleitung zum Verständniss der analytischen Methoden zu geben. Deshalb ist auch in den Tabellen stets darauf Rücksicht genommen, dass der betreffende Analytiker sich bewusst wird, warum eine bestimmte analytische Methode eingeschlagen wird. Dieses Ziel wird in 16 Tabellen nicht nur angestrebt, sondern auch erreicht.

Die 4 ersten Tabellen enthalten ausser allgemeinen Vorbemerkungen „Prüfungen auf trockenem Wege“ und „Prüfung der Substanzen auf Entwicklung von Gasen oder Dämpfen“, und zwar beim Erhitzen der Substanzen für sich, oder mit concentrirtem  $\text{H}^2\text{SO}^4$  oder mit  $\text{HCl}$ . Die 5. Tabelle bespricht die „Aufschliessung der Verbindungen“, während die sechste eine Eintheilung der Metalle nach ihrem Verhalten gegen Gruppenreagentien giebt.

Die folgenden Tabellen bis einschliesslich 15. beschäftigen sich mit den eigentlichen Trennungsmethoden und die 16. ist der „Auffindung der Säuren“ gewidmet. Es würde uns zu weit führen, wenn wir uns mit den einzelnen Tabellen befassen und deren Inhalt gebührend besprechen und anerkennen wollten. Wir beschränken uns deshalb darauf, nur ganz im allgemeinen, die vorzügliche und bei aller gebotenen Kürze — wenn es eben Tabellen bleiben sollten — dennoch eingehende Behandlung hervorzuheben und sind fest überzeugt, dass auch unter den Lesern des Archivs das Werkchen des Verfassers bei näherer Bekanntheit sich viele Freunde gewinnen und erhalten wird.

Geseke.

Dr. Jehn.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
14. Band, 2. Heft.  
~~~~~

## A. Originalmittheilungen.

---

### Ueber Chinawein.

Von C. Schacht in Berlin.

„Ein in der wissenschaftlichen Welt wohlbekannter süddeutscher Apotheker“ (cfr. Pharmaceutische Zeitung 1880. S. 207), welcher auch zur Unterrichtsreformfrage sein Scherflein beiträgt, beklagt sich bei dieser Gelegenheit darüber, dass Fachgenossen, welche nur Sinn für Mittheilungen von wissenschaftlichem Werthe haben, deshalb den Kreis- und Bezirksversammlungen der Mitglieder des Deutschen Apotheker-Vereins fern blieben, weil auf diesen Versammlungen derartige Mittheilungen meistens nicht gemacht würden. In Folge dieses Fernbleibens würden dann auch solche in der wissenschaftlichen Welt wohlbekannte Apotheker nicht zu Rathe gezogen, „wenn es sich um wissenschaftliche Dinge, wie etwa den Entwurf zu einer Pharmacopöe oder um eine Aufstellung der Preisfragen handelt.“ Selbstverständlich gefallen diesem Apotheker die in der letzten Zeit gegebenen Preisfragen nicht, unter welchen auch folgende von dem Vorsteheramte der Hagen-Buchholz'schen Stiftung für das Jahr 1879/80 gegebene sich befindet.

„Es ist bis jetzt nicht gelungen, ein Vinum Chinae darzustellen, welches klar bleibt. Es wird gewünscht, ein Verfahren anzugeben, welches diesen Uebelstand beseitigt, gleichzeitig aber wird die Bestimmung des Gehalts an Alkaloiden im Präparat verlangt.“ Derselbe Apotheker ergeht sich in wohlfeilen Spässen über diese Preisfrage und spricht sein Bedauern über die etwa von den Herren Preis-Bewerbern verwandte gute Zeit aus. Obwohl ich mich zu den Herren Bewerbern nicht rechnen kann, habe ich viel gute Zeit und Mühe seit Mitte des vorigen Jahres auf die Beantwortung



der Frage, wie man einen haltbaren Chinawein darstellt und dessen Gehalt an Alkaloiden bestimmt, verwandt und mir inzwischen in der October- und Novembersitzung des Vereins der Apotheker Berlins wiederholt über den Stand meiner Arbeiten Bericht zu erstatten erlaubt.

Nachdem ich jetzt Mitte April wenigstens vorläufig zu Ende gekommen bin, möchte ich nochmals meinen Bericht in toto zur Kenntniss der Fachgenossen bringen, spreche aber hierbei dem Herrn Redacteur des Archivs gegenüber die Bitte aus, diesen Bericht erst in dem Augustheft des Archivs erscheinen lassen zu wollen, weil laut Bekanntmachung des Vorsteheramtes der Hagen-Buchholz'schen Stiftung die betreffenden Arbeiten vor dem 1. August 1880 eingesandt werden müssen. —

Was die äusseren Eigenschaften eines Chinaweins anbetrifft, so sagt Hager (Pharm. Centralhalle 1879, S. 141) bei der Besprechung der Burk'schen Weine, „dass ein mässiges Trübesein kein Fehler, sondern eine natürliche Eigenschaft eines guten Chinaweins ist.“ „Soll aber der Chinawein auch im Besitze eines Alkaloidgehaltes verbleiben, so darf er einer Filtration nicht unterworfen werden, ein Coliren muss genügen. Die Vorschrift der Pharm. Germ. erwähnt deshalb auch ein Klarsein des Chinaweins nicht, ja ein mit Rothwein dargestellter Chinawein wird starke Bodensätze machen.“ Die zuletzt erwähnte Thatsache ist ebenso richtig, wie längst bekannt. Man muss von der Verwendung des Rothweins absehen, wenn es sich um die Darstellung eines klar bleibenden und alkaloidreichen Chinaweins handelt. Ob übrigens in Hinsicht auf die therapeutische Wirkung des Chinaweins die Alkaloide oder die nichtalkaloidischen Bestandtheile der Rinden eine grössere Rolle spielen, ist noch nicht mit Bestimmtheit entschieden (Th. Husemann, Pharm. Handelsblatt No. 77. 1876).

In Bezug auf die Aufbewahrung von Medicinalweinen (China- und Pepsinwein) sagt Nessler, dass China- und Pepsinwein in Flaschen gefüllt zum Aufbewahren gelegt und nicht gestellt werden sollen, auch müssen die Flaschen fast ganz gefüllt und gut verkorkt werden. Sowohl bei der Maceration, als auch bei dem Aufbewahren dieser Weine sind die Flaschen zu legen. Selbst beim Aufbewahren des Xeres, der doch circa 16 % Vol. Alkohol enthält, kann Essigbildung eintreten.

Vorschriften für die Darstellung des Chinaweins habe ich in folgenden Pharmacopöen gefunden:

1) Die British Pharmacopoea enthält die Vorschrift zu einem Vinum Quinial, welcher sich ohne Säure besser halten soll. Auf 20 grains of Sulphate of Quinia werden 30 grains Citric. Acid. und 1 pint (568 C.C.) Orange Wine genommen. Dieser Orange-Wein enthält circa 12% Vol. Alkohol, reagirt etwas sauer und wird in England durch Gährung einer Zuckerlösung mit frischen bitteren Orangen gewonnen.

2) Die Pharmacopoea Helvetica enthält die Vorschrift zu einem Vinum Chinae cum vino malacensi.

. Corticis Aurantiorum part. 1.

- Chinae fusci (Huanoco) partes 4.

Vini malacensis 50.

Digesta per aliquot dies exprimantur et filtrentur et vino malacensi pondus ad partes 50 restituatur.

3) Die Pharmacopoea française lässt 30 Thle. Königschina mit 60 Thln. Alkohol von 60° und 1000 Thle. Rothwein behandeln und zwar so, dass die Rinde zuerst mit dem Alkohol 24 Stunden lang in einem geschlossenen Gefässe in Berührung bleibt und dann nach dem Zusatze des Weins 10 Tage hindurch macerirt wird. Zur Darstellung des Vin de Quinquina gris wird Cortex Chinae fuscus (Huanoco) genommen, aber die doppelte Quantität, also auf 60 Thle. Rinde, 60 Thle. Alkohol von 60° und 1000 Thle. Wein.

In Bezug auf die Darstellung der Chinaweine mit Madeira, Malaga etc. heisst es: „Préparez avec les mêmes doses suivant l'espèce de Quinquina et sans addition d'alcool, les Vins de Quinquina au Madère, au Malaga etc.“ Die Pharmacopoea française giebt ferner noch Vorschriften für

a) Vin de Quinquina composé und

b) für Vin de Quinquina ferrugineux. Zu dem ersteren kommen Cortex Aurantii, Flores Chamomillae und Weisswein; der letztere wird durch Auflösen von 5 Thln. Ferrum citricum ammoniatum in 1000 Thln. Vin de Quinquina Huanoco au Malaga dargestellt. In der Pharmacopöe of United States und in der Pharm. Austriaca fehlen derartige Vorschriften. In den Universal-Pharmacopöen von Mohr und Strumpff findet sich kein bemerkenswerthes Material. —

Ueber Vinum Chinae und über die Mengenbestimmung der in demselben vorhandenen Alkaloïde hat Vigier gearbeitet (Jahresbericht 1874. S. 394/5) und zwar nach fünf verschiedenen Methoden und mit fünf verschiedenen Rinden. Es wurden 1) graue Loxa; 2) Huanoco und 3) verschiedene Calisayarinden und als Wein ein Bordeauxwein von 9,5 % Alkohol; 22,25 % Extract und von 2,85 % Aschengehalt genommen. Vigier bestimmte die Alkaloïdmenge aus dem Verdunstungs-Rückstand von 1 Liter des Chinaweins. Dieser Rückstand wurde mit dem gleichem Gewichte  $\text{Ca}(\text{OH})^2$  gemengt, das getrocknete Gemisch mit 94 % Alkohol wiederholt kochend ausgezogen. Nach der Destillation des Alkohols wurde der Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und das erhaltene Filtrat mit Ammoniak gefällt.

Vigier empfiehlt schliesslich folgende Bereitungsweise des Chinaweins. 30 g. gelbe Chinarinde sollen mit 60 g. Alkohol von 60 % 48 Stunden lang macerirt, dann das Gemenge in einen Deplacirungsapparat gebracht und mit 1 Kilo Wein deplacirt werden. Der Rückstand ist abzupressen und die erhaltene Flüssigkeit zu filtriren. Bei zu langer Einwirkung des Weins auf die Chinarinde soll sich der Gehalt an Alkaloïd verringern. Uebrigens ist nach Vigier auch im günstigsten Falle die Extraction der Alkaloïde nur zu  $\frac{1}{3}$  zu erreichen. Ich selbst habe nach vielen langwierigen Versuchen einen Chinawein dargestellt, welcher, auch wenn derselbe mit Zucker versetzt worden ist, sich, soweit ich bis jetzt beobachten konnte, Monate lang klar hält. Der sogenannte Sherry, wie man denselben zur Darstellung des Rhabarberweins braucht, enthält nach Nessler durchschnittlich 16 Vol. % absoluten Alkohol. Eine Probe des in meiner Apotheke zur Verwendung kommenden Sherrys hatte bei 13° C. ein spec. Gewicht von 0,9920, das Destillat wog 0,979, enthielt demnach 17 Vol. % absoluten Alkohol. Zieht man Königschina mit angesäuertem Sherry aus, so erhält man immer Flüssigkeiten, die fortdauernd sedimentiren. Setzt man dagegen zu 80 Thln. eines solchen Sherry 20 Thle. Alkohol von 0,83 spec. Gew., so hat ein solches Gemisch bei 20° C. ein spec. Gewicht von 0,9670, das Destillat wog 0,9550, enthält demnach 36 Vol. % absoluten Alkohol. Nimmt man nun auf 5 g. Königschina 80 g. Sherry, 20 g. Spiritus von 0,83 spec. Gew. und 20 Tropfen reine Salzsäure von 1,124 spec. Gew. und lässt

das Gemisch 8 Tage lang unter öfterem Umschütteln bei Digestionswärme stehen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen filtrirt sich dauernd klar hält. Vermischt man 15 Thle. derselben mit 5 Thln. Syrupus Aurantii Corticis, so erhält man schliesslich einen dunkelrothbraun gefärbten, angenehm bitter schmeckenden, auch gut riechenden und sich klar haltenden Chinawein. Da der Chinawein nur in kleinen Dosen und auch nicht unvermischt genommen wird, so schadet sein ziemlich hoher Alkoholgehalt nichts. —

Die Bestimmung des Alkaloidgehalts in diesem Chinaweine und in denen des Handels ist nicht so einfach und leicht. Je nachdem z. B. solche Chinaweine kleine oder grosse Mengen Zucker enthalten, muss auch die Untersuchungsmethode eine andere sein.

In dem nach meiner Vorschrift bereiteten Chinawein ohne Zucker- oder Glycerinzusatz lässt sich die Gesamtmenge der Chinaalkaloide leicht und gut bestimmen. Auf 100 g. Wein, entsprechend 5 g. Rinde nimmt man 2,5 g. frischgelöschten  $\text{Ca(OH)}^2$ . Um nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade ein gleichmässiges Endgemisch zu erhalten, versetzt man die 100 g. Wein sofort mit der nöthigen Menge  $\text{Ca(HO)}^2$ , d. h. man verjagt nicht erst den Alkohol und setzt dann  $\text{Ca(HO)}^2$  hinzu. Als Ausziehflüssigkeit nahm ich ein Gemisch, bestehend aus 4 Thln. Chloroform und 1 Thl. Alkohol absolutus. Stoeder und Prunier haben über die Zusammensetzung der für die Chinaalkaloide besten Extractionsflüssigkeit nähere Mittheilungen gemacht. Stoeder (cfr. Stoeder's Alkaloidbestimmung der Bolivia-Chinarinden auf der internationalen Gartenbauausstellung in Amsterdam im Archiv der Pharmacie 1878, 213. Bd. S. 244) nahm als Deplacirungsflüssigkeit einen 92 % Alkohol, dem 20 % Chloroform hinzugesetzt wurden. Diese Mischung soll sich wegen ihres hohen Lösungsvermögens für Chinaalkaloide besonders hierzu eignen, auch soll dieselbe die Alkaloide in weit reinerem Zustande aufnehmen, als dies der unverdünnte Alkohol thut. Prunier (Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine 1879, p. 155) nahm dagegen zur Erschöpfung der mit  $\text{Ca(OH)}^2$  etc. behandelten Chinarinde ein Gemisch, bestehend aus 37,5 Thln. Alkohol von 95 % und aus 150 Thln. Chloroform. Sobald aber ein stark zuckerhaltiger oder glycerinhaltiger Chinawein zur Untersuchung vorliegt, kommt man mit der angeführten Methode nicht zum

Ziel. Es resultirt hierbei eine nach Caramel riechende Masse, welche auf dem Wasserbade nicht zur Trockne gebracht werden kann und somit auch ungeeignet für die Extraction mit der Alkohol-Chloroformmischung ist. Ich musste mich also nach einer anderen Untersuchungsmethode umsehen und kam ich auf den Gedanken, ob man nicht vermittelt einer kaltgesättigten Pikrinsäurelösung, wie dieselbe Hager (Pharm. Centralhalle 1869. p. 137) zur Bestimmung des Alkaloidgehalts der Chinarinden vorgeschlagen hatte, bessere Resultate erreichen könnte. Die Fällung ist, wenn man gewisse Cautelen, auf welche ich später zu sprechen kommen werde, innehält, eine vollständige. 100 g. eines zuckerhaltigen Chinaweins werden mit 200 g. Wasser verdünnt und das Gemisch mit einem Ueberschusse einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Der entstandene Niederschlag setzt sich gut ab, ebenso geht die Filtration gut von Statten. Der Niederschlag wird vermittelt der Spritzflasche in eine kleine Porzellanschale gebracht, darauf circa 2 bis 3 g.  $\text{Ca}(\text{HO})^2$  hinzugesetzt und Alles im Wasserbade zur Trockne verdampft. Das erhaltene Pulver wird mit dem Alkohol- und Chloroformgemisch (5 Thle. und 15 Thle.) wiederholt heiss ausgezogen. Nach der Wiedergewinnung der Extractionsflüssigkeit durch Destillation wird der wässrige Rückstand mit wenig Wasser verdünnt und mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erkalten filtrirt man, wäscht das Filtrum etwas nach und versetzt das Filtrat mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction. Das ausgeschiedene Harz und den Farbstoff entfernt man durch Filtration. Die Alkaloide fällt man aus dem Filtrat mit Ammoniak, vermeidet aber jeden Ueberschuss des Fällungsmittels. Leider wird man auf Schritt und Tritt von Spuren von Pikrinsäure verfolgt und doch ist die Anwendung derselben grade bei der Analyse sehr zuckerhaltiger Chinaweine des Handels erwünscht.

Um möglicherweise eine andere Art der Zersetzung der Alkaloidpicerinate zu finden, behandelte ich dieselben in ammoniakalischer Lösung mit Bleiessig. Versetzt man nämlich eine kaltgesättigte Lösung von Pikrinsäure mit Ammoniak im Ueberschuss und darauf mit Bleiessig, so erhält man einen Niederschlag, der sich beim kräftigen Agitiren gut und rasch absetzt, und ein farbloses Filtrat. Anders verhält es sich, wenn man dieselbe Pikrinsäurelösung zuerst mit Bleiessig und dann erst mit Ammoniak

versetzt. Das Filtrat, welches hier gewonnen wird, ist nicht farblos, sondern gelb gefärbt. Die frisch aus Chinawein nach der Verdünnung mit Wasser gefällten Pikrinatate werden nach dem Auswaschen mit derselben auch als Fällungsmittel dienenden kalt-gesättigten Pikrinsäurelösung in überschüssigen Ammoniak gelöst, dann die Lösung mit Bleiessig ausgefällt und das Gemenge nach Zusatz von Glaspulver im Wasserbade zur Trockne gebracht. Etwas Ammoniak wurde während des Eindampfens hinzugesetzt.

Das erhaltene Pulver wird mit der Alkohol-Chloroformmischung behandelt. Der nach dem Abdestilliren erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Ist Bleioxyd vorhanden, so setzt man zu der sauren Lösung Alkohol von 0,83 spec. Gew. hinzu, damit sich das  $\text{SPbO}^4$  abscheidet. Das Filtrat wird durch Eindampfen von dem Alkohol befreit, nach dem Erkalten nochmals filtrirt und aus dem Filtrat durch  $\text{NH}^3$  die Alkaloide gefällt. 100 g. eines Chinaweins von Franz Riedel gaben 0,0346 g. Alkaloide. Die Chininreaction mit Chlorwasser und Ammoniak war eine sehr schwache. Bei der Behandlung der aus 100 g. desselben Weines gefällten Alkaloïdpikrinatate mit  $\text{Ca(OH)}^2$  und der schliesslichen Ausschüttlung der in das ammoniakhaltige Waschwasser übergegangenen Alkaloide mit Aether erhielt ich 0,0370 g. Alkaloide. Als ich den Versuch, die Alkaloïdpikrinatate mit basisch essigsauerm Blei in ammoniakalischer Lösung zu zersetzen etc. wiederholte, ging stets ungebundene Pikrinsäure in die Lösung über. Als ich nun statt des  $\text{Ca(OH)}^2$   $\text{Ba(OH)}^2$  anwandte, fand ich, dass, wenn die Alkaloïdpikrinatate mit  $\text{Ba(OH)}^2$  in wässriger Lösung gekocht werden, sich die Umsetzung glatt durchführen lässt. Auch wenn man die Alkaloïdpikrinatate in  $\text{NH}^3$  löst und die Lösung mit Chloroform schüttelt, wird das letztere wenig gefärbt, während die  $\text{NH}^3$ haltige obere wässrige Schicht stark tingirt ist.

Dem Chloroform kann man den Farbstoff durch Schütteln mit  $\text{NH}^3$ haltigen Wasser vollständig entziehen. Ich zog es dagegen vor, die mit überschüssigen  $\text{Ba(OH)}^2$  zur Trockne eingedampften Alkaloïdpikrinatate mit der Alkohol-Chloroformmischung auszusziehen, statt die  $\text{NH}^3$ haltige Lösung derselben mit Chloroform auszusütteln. Einige Vorversuche, die ich mit meinem Chinawein in dieser Richtung angestellt hatte, gaben günstige Resultate, so dass ich auf die Brauchbarkeit dieser Methode rechnen zu können hoffte.

Als ich nun 100 g. des Chinaweins von Franz Riedel auf gleiche Weise behandelte, wurde zwar die Pikrinsäure durch das  $\text{Ba(OH)}^2$  gebunden, aber die mitgefällten Farbstoffe gingen in Lösung. Der Chloroformauszug erschien stark tingirt.

Nach diesen Misserfolgen, welche ich bei dem Ausziehen der mit  $\text{Ca(OH)}^2$  oder  $\text{Ba(OH)}^2$  im Ueberschuss versetzten Alkaloidpikrinat mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform erzielte, glaubte ich es nun mit der Ausschüttlungsmethode versuchen zu müssen und fand ich schliesslich nach vielen Versuchen folgenden Untersuchungsgang.

100 g. Chinawein werden mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und die Mischung mit 150 g. kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Der voluminöse Niederschlag wird, nachdem sich derselbe abgesetzt hat, auf ein Filtrum gebracht. Sollte Anfangs die Flüssigkeit nicht ganz klar durch das Filtrum gehen, so giesst man dieselbe nochmals auf das Filtrum zurück. Die Filtration geht schnell von Statten. Den Niederschlag wäscht man etwas mit der zur Fällung gebrauchten Pikrinsäurelösung aus, übergiesst denselben auf dem Filtrum mit wässrigen  $\text{NH}^3$  und löst den Niederschlag mittelst einer Federfahne von dem Filtrum möglichst los. Man durchstösst das Filtrum, reinigt dasselbe mittelst der Spritzflasche und wäscht dasselbe schliesslich mit etwas Alkohol absolutus, um die letzten Spuren des Niederschlages zu entfernen. In einem circa 100 C.C. fassenden, 10 Ctm. langen und 4 Ctm. breiten, mit Glasstöpsel versehenen sogenannten Präparatenglase, welches von der den Niederschlag zum Theil gelöst, zum Theil noch suspendirt enthaltenen Flüssigkeit circa zur Hälfte angefüllt wird, schüttelt man letztere wiederholt mit dem gleichem Volumen der schon öfter erwähnten Alkohol-Chloroformmischung aus. Die beiden Schichten der kräftig durchgeschüttelten Flüssigkeit trennen sich leicht von einander. Die untere ist grünlich gelb gefärbt, die obere dunkelrothbraun. Vermittelst einer 50 C.C. fassenden Vollpipette bringt man die untere Schicht in einen kleinen Destillirkolben, lässt, indem man die Pipette gleichsam als Trichter mit langer Röhre benutzt, dasselbe Volumen frischer Alkohol-Chloroformmischung in das Cylinderglas fliessen, schüttelt wiederum und wiederholt nochmals dieselbe Operation. Die letzten Reste der chloroformhaltigen unteren Schicht trennt man mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Lösung. Das Chloroform wird abdestillirt,

zu dem Destillationsrückstande etwas Wasser und ungefähr 10 Tropfen der officinellen verdünnten Schwefelsäure gesetzt und die Flüssigkeit so lange erhitzt, bis das Chloroform vollständig entfernt ist.

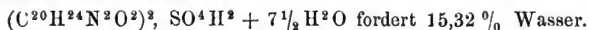
Nach dem Erkalten filtrirt man die saure Lösung und fällt den Farbstoff zum grössten Theile mit Ammoniak aus, darauf aus dem Filtrat mit NaOH die Alkaloide, welche auf ein bei 120° C. getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht, bei 120° C. getrocknet und dann gewogen werden. Will man die in das Filtrat und in das Waschwasser übergehenden Spuren von Alkaloiden berücksichtigen, dann muss man die durch Abdampfen auf ein Viertel ihres Volumens concentrirte wässrige Lösung wiederholt mit Aether ausschütteln und letzteren in einer gewogenen Glasschale verdunsten lassen.

Dieser Gang der Untersuchung schliesst jede andauernde Einwirkung von Wärme auf wässrige saure oder alkalische Alkaloidlösungen, die hierdurch leicht der Zersetzung anheimfallen, aus und ermöglicht die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Chinaweinen in wenigen Stunden. Die so erhaltenen Alkaloidmengen sind aber leider immer mehr oder weniger tingirt. Die färbenden Theile gänzlich zu entfernen, erscheint fast unmöglich.

Um mich von der Brauchbarkeit dieser Untersuchungsmethode zu überzeugen, d. h. um zu erfahren, ob man bei Fällung bestimmter Mengen von Chininsulfat mit Pikrinsäure und bei der weiteren Behandlung des Chininpikrinats mit Ammoniak und Chloroform etc. die der angewandten Sulfatmenge entsprechende Menge reinen Chinins wiedererhalten würde, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, über welche ich zunächst weitere Mittheilungen machen möchte. Das von mir verwandte Chininsulfat war von Jobst.

0,2990 g.	gaben bei 120° C.	0,0430 g.	Wasser, also 14,38 %.
0,2900 - - - -		0,0420 - - - -	14,48 -
0,2400 - - - -		0,0360 - - - -	15,00 -
0,3160 - - - -		0,0460 - - - -	14,55 -
0,3220 - - - -		0,0490 - - - -	15,22 -
0,3030 - - - -		0,0450 - - - -	14,85 -

Das Sulfat war verschiedenen Schichten im Glasgefässe entnommen. Die Formel



0,2900 g. gaben bei 120° C. getrocknet 0,2480 g. wasserfreies Sulfat, aus welchem sich nach der Gleichung



$$746 : 648 = 0,2480 : x,$$

die Menge des reinen Chinins berechnen lässt.

Auf jedes Decigramm des angewandten Sulfats nahm ich circa 2 g. verdünnte Schwefelsäure von 1,115 spec. Gew. und versetzte die erhaltene Lösung mit einem Ueberschusse von kaltgesättigter wässriger Pikrinsäurelösung. Den Niederschlag bringt man, nachdem sich derselbe etwas abgeschieden hat, d. h. nach ungefähr einer halben Stunde auf ein Filtrum, wäscht denselben nicht aus, sondern durchstösst das Filtrum und bringt vermittelst der Spritzflasche den Niederschlag in das schon beschriebene Präparatenglas, in welches vorher ungefähr 5 g. wässriges Ammoniak von 0,960 spec. Gew. gebracht worden war.

Das durchstossene Filtrum wäscht man mit alkoholhaltigem Chloroform und hat schliesslich nach kräftigem Durchschütteln zwei Schichten von Flüssigkeit, von denen man die untere vermittelst eines Scheidetrichters in ein Destillationskölbchen bringt. Die restirende wässrige Schicht behandelt man wiederholt mit Chloroform. Nachdem sämtliches Chloroform wiedergewonnen ist, nimmt man den Rückstand mit etwas absolutem Alkohol auf, bringt die erhaltene Lösung in eine bei 120° C. getrocknete und gewogene Glasschale mit senkrechten Wänden. 0,2590 g. Chininsulfat gaben bei 120° C. 0,2220 g. wasserfreies Sulfat, dem 0,1928 g. reines Chinin entsprechen. Ich erhielt 0,2160 g. Rückstand, also zu viel, d. h. statt 100 % 112,03 %.

0,2680 Chininsulfat gaben bei 120° C. 0,2320 wasserfreies Sulfat, dem 0,2016 g. reines Chinin entsprechen. Ich erhielt 0,2360 g. Rückstand, also zu viel, d. h. statt 100 % 117,06 %. Die Rückstände waren gefärbt, sie enthielten Pikrinsäure.

Behandelt man die saure, wässrige Lösung des Destillationsrückstandes mit gereinigter Thierkohle, so entfärbt sich zwar die Lösung sehr bald, aber die Kohle hält das Chinin so fest, dass es mir niemals gelungen ist, die letzten Spuren desselben der Kohle wieder zu entziehen. Auch erhält man hierbei so grosse Mengen von Waschwässern, dass das Eindampfen derselben viel Zeit erfordert, andererseits liegt auch durch die längere Einwirkung der Wärme die Möglichkeit der Zersetzung des Chinins vor. Verschiedene Versuche, die ich mit Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff in Bezug auf die Entfärbung der alkaloidhaltigen Flüssigkeit machte,

führten zu keinen günstigen Resultaten. Auch Benzol wurde angewandt, wobei aber nach dem Schütteln ein unerquickliches Magma entstand, so dass ich weitere Versuche nach dieser Richtung hin einstellte. Nimmt man rektificirten Petroleumäther und schüttelt mit demselben eine alkalisch reagirende Lösung des oft genannten Destillationsrückstandes, so geht, wenn auch langsam, das Chinin in den Petroleumäther über, während die Pikrinsäure nicht aufgenommen wird.

1) 0,2230 g. Chininsulfat gaben bei 120° C. getrocknet 0,1930 g. wasserfreies Sulfat, die 0,1676 g. Chinin enthalten. Ich erhielt 0,1635 g.

2) 0,2640 g. Chininsulfat gaben bei 120° C. getrocknet 0,2280 g. wasserfreies Sulfat, die 0,1981 g. Chinin enthalten. Ich erhielt 0,1910 g.

3) 0,1080 g. Chininsulfat gaben bei 120° C. getrocknet 0,0930 g. wasserfreies Sulfat, die 0,0807 g. reines Chinin enthalten. Ich erhielt 0,0775 g.

4) 0,1230 g. Chininsulfat gaben bei 120° C. 0,1080 g. wasserfreies Sulfat, die 0,0938 g. reines Chinin enthalten. Ich erhielt 0,0895 g.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die von mir beschriebene Methode der Fällung des Chinins mit Pikrinsäure und der weiteren Behandlung des Pikrinates mit Ammoniak, Chloroform und Petroleumäther brauchbare Resultate liefert. Dieselbe Methode habe ich nun bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinaweine angewendet. Da die Chinaweine der Herren Kraepelin und Holm in Zeist (Holland) und die des Herrn Burk in Stuttgart syrupöse Flüssigkeiten sind, so müssen dieselben vor der Behandlung mit Pikrinsäurelösung mit Wasser verdünnt werden. Ich verfuhr folgendermaassen:

100 g. des Chinaweins von Kraepelin und Holm werden mit 200 g. destillirtem Wasser verdünnt, 10 g. verdünnte Schwefelsäure von 1,115 spec. Gew. hinzugesetzt und das Gemenge mit 150 g. einer kalt gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird, nachdem er sich klar abgesetzt hat, auf ein Filtrum gebracht und von diesem mit möglichst wenig Wasser in das beschriebene Präparatenglas gebracht, in welchem circa 5 g. wässriges Ammoniak sich befinden. Man wäscht das Filtrum mit etwas alkoholhaltigem Chloroform, setzt von diesem so viel hinzu, bis das Glas fast ganz gefüllt ist, schüttelt,

trennt die untere Schicht mittelst eines Scheidetrichters, wiederholt das Ausschütteln noch mindestens zweimal mit frischen Mengen Chloroform, destillirt das Chloroform ab, entfernt die letzten Spuren desselben durch Erwärmen des Destillationskolbens auf dem Wasserbade, löst den erhaltenen Rückstand in absolutem Alkohol auf, bringt die Lösung wiederum in das Präparatenglas, setzt etwas wässriges Ammoniak und dann Petroleumäther hinzu. Da letzterer nur geringe Mengen von Chinin aufnimmt, so muss man das Ausschütteln 6 bis 8 mal wiederholen, was übrigens wenig Arbeit und Zeit erfordert. Die chininhaltige Petroleumätherschicht giesst man nicht direct in einen grösseren, circa 1 Liter fassenden Destillationskolben, sondern filtrirt diese Schicht durch ein kleines, trocknes Filtrum, um minimale Farbstoffmengen und Feuchtigkeit zurückzuhalten. Der so erhaltene alkaloïdhaltige Petroleumäther ist absolut farblos. Würde man den durch die beiden ersten Ausschüttelungen erhaltenen Petroleumäther abdestilliren wollen, so hätte man es mit einer fast gesättigten Lösung zu thun, aus welcher sich schon während der Destillation gallertartiges Chinin in grossen Massen abscheidet.

Dasselbe bildet nach erfolgter Destillation einen stark fluorescirenden, gallertartigen Rückstand, welcher den ganzen Boden des Kolbens ausfüllt. Destillirt man dagegen eine mehr verdünnte Lösung des Chinins etc. in Petroleumäther, so scheidet sich das letztere dann beim Erkalten in Körnern und Krusten aus. Um diese in Lösung zu bringen, setzt man etwas absoluten Alkohol hinzu und bringt dann die Lösung in eine gewogene Glasschale. Man lässt die Flüssigkeit am besten ohne Anwendung von Wärme mittelst eines kräftigen Luftstromes verdunsten, trocknet den Rückstand bei 120° C. und wiegt ihn.

100 g. des Chinaweins von Kraepelin und Holm gaben 0,0440 g. und 0,0385 g. Rückstand. Mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt, erhielt ich eine wenn auch nicht sehr starke Thalleiochinreaction.

100 g. des Chinaweins von Burk gaben 0,0755 g. Rückstand, welcher eine starke Thalleiochinreaction gab. Ich bin geneigt, den Burk'schen Chinawein für eine einfache Auflösung von Chinarsulfat in Wein zu halten. Der weltbekannte Vin de quinquina Laroche enthält so wenig Alkaloïd, dass derselbe mit Wasser verdünnt und mit Pikrinsäurelösung versetzt, fast keinen Niederschlag giebt.

Der Chinawein der Herren Kraepelien und Holm sedimentirt stark und geht leicht in Gährung über. Der Franz Riedel'sche Chinawein enthält ebenfalls fast kein Chinin, und sedimentirt andauernd sehr stark. Kleinere Proben meines Chinaweins haben sich seit mehreren Monaten unverändert gehalten.

100 g. desselben gaben durchschnittlich 0,0780 g. Rückstand. Die bei der Untersuchung der verschiedenen Sorten Chinaweine erhaltenen Rückstände sind complicirter Natur. Versuche, das vorhandene Chinin aus diesen Rückständen abzuscheiden und zu wiegen, habe ich gemacht und mich deshalb auch vielfach bemüht, das Chinin im Sulfat, Hydrochlorat und im reinen Chinin als Tartrat quantitativ zu bestimmen. Ich erhielt aber stets zu kleine oder zu grosse Werthe.

So gaben mir 1) 0,3190 g. Chinin 0,3770 g. Tartrat oder 0,3061 g. Chinin;

2) 0,2500 g. Chinin 0,3040 g. Tartrat oder 0,2468 g. Chinin;

3) 0,2180 g. Chinin gaben 0,2590 g. Tartrat oder 0,2103 g. Chinin.

4) 0,2750 g. Chinin gaben 0,3215 g. Tartrat oder 0,2611 g. Chinin.

1) 0,3220 g. Chininhydrochlorat gaben dagegen 0,4130 g. Tartrat, dem 0,3353 g. Chinin entsprechen, während nur 0,2896 g. Chinin den 0,3220 g. Chininhydrochlorat zukommen.

2) 0,2590 g. Chininhydrochlorat gaben 0,2330 g. Tartrat oder 0,1892 g. Chinin, während 0,2329 g. dem angewandten Chlorat entsprechen.

3) 0,3180 g. Chininhydrochlorat gaben 0,2585 g. Tartrat oder 0,2095 g. Chinin, während 0,2859 g. dem angewandten Chlorat entsprechen.

4) 0,2960 g. Chininhydrochlorat gaben 0,3075 g. Tartrat oder 0,2492 g. Chinin, während 0,2662 g. dem angewandten Chlorat entsprechen.

Diese Resultate veranlassten mich, von einer quantitativen Bestimmung des Chinins als Tartrat in dem betreffenden, als Destillationsrückstand erhaltenen Alkaloïdgemische abzusehen. Um so erwünschter wäre es daher, wenn die Herren Sachverständigen, welche die Chinaweine von Kraepelien und Holm und von Burk quantitativ untersucht haben, so gütig wären, mitzutheilen, wie es ihnen möglich gewesen ist, das Chinin neben den anderen in den betreffenden Weinen enthaltenen Chinaalkaloïden quantitativ

zu bestimmen. Vielleicht polarimetrisch? — Die Darstellung von Chinawein mit Weisswein und die Bestimmung seines Gehaltes an Chinabasen will ich später versuchen. Auch möchte ich das Verhalten von reinen Chinidin- und Cinchonidinsalzen gegen Pikrinsäure prüfen.

### Nachtrag.

Meine jetzt erst zu Ende geführten Versuche haben ergeben, dass die in den Chinarinden neben Chinin hauptsächlich vorkommenden Chinaalkaloide, also Conchinin (Chinidin), Cinchonidin und Cinchonin, vermitteltst Pikrinsäure und weiterer Behandlung mit Chloroform und Petroleumäther quantitativ bestimmt werden können. Die Sulfate der betreffenden Alkaloide waren von der Firma Friedrich Jobst in Stuttgart bezogen.

#### I. Cinchonidinum sulfuricum



a. 0,1810 g. gaben bei 120° C. getrocknet 0,0220 H<sup>2</sup>O oder 12,15 %. Den restirenden 0,1590 g. wasserfreien Cinchonidinsulfat entsprechen 0,1372 g. Cinchonidin. 0,1360 g. wurden gewonnen.

b. 0,1150 g. gaben bei 120° C. getrocknet 0,0105 g. H<sup>2</sup>O oder 8,69 %. Den restirenden 0,1050 g. wasserfreien Sulfat entsprechen 0,0905 g. Cinchonidin. Es wurden 0,0865 g. gewonnen.

c. 0,1190 g. gaben bei 120° C. getrocknet 0,0125 g. H<sup>2</sup>O oder 10 %. Den restirenden 0,1070 g. wasserfreien Sulfat entsprechen 0,0923 g. Cinchonidin. Es wurden 0,0890 g. gewonnen.

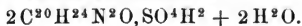
#### II. Conchininum sulfuricum



a. 0,1420 g. dieses Sulfats enthalten 0,1176 g. Conchinin. Ich gewann 0,1165 g. wieder.

b. 0,1190 g. enthalten 0,0987 g. Conchinin. Ich gewann 0,0960 g.

#### III. Cinchoninum sulfuricum



a. 0,0370 g. dieses Sulfats enthalten 0,03038 reines Cinchonin. Es wurden 0,0320 g. erhalten.

b. 0,0415 g. dieses Sulfats enthalten 0,0340 g. Cinchonin. Es wurden 0,0370 g. erhalten.

IV. Da bei der quantitativen Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Chinawein und in anderen pharmaceutischen Chinapräpara-

ten stets ein Gemenge von Chinabasen vorliegt, so habe ich auch Gemenge der vier oben genannten Alkaloïde in Bezug auf ihr Verhalten gegen Pikrinsäure etc. geprüft.

1) Chininum sulfuricum und Cinchoninum sulfuricum.

a. 0,1130 g. bei 120° C. getrocknetes Chininsulfat enthalten 0,0980 g. Chinin. 0,1005 g. Cinchoninsulfat enthalten 0,0820 g. Cinchonin, in Summa sind also 0,1800 g. Alkaloïde vorhanden. Es wurden 0,1720 g. gewonnen.

b. 0,0850 g. bei 120° C. getrocknetes Chininsulfat enthalten 0,0738 g. Chinin; 0,0410 g. Cinchoninsulfat enthalten 0,0337 g. Cinchonin, in Summa sind also 0,1075 g. Alkaloïde vorhanden. Es wurden 0,1035 g. gewonnen.

2) Conchininum sulfuricum und Cinchoninum sulfuricum.

a. 0,1170 g. Conchininsulfat enthalten 0,0969 g. Conchinin; 0,1230 g. Cinchoninsulfat enthalten 0,1010 g. Cinchonin, in Summa sind also 0,1979 g. Alkaloïde vorhanden. Es wurden 0,1885 g. wiedergewonnen.

b. 0,2070 g. Conchininsulfat enthalten 0,1716 g. Conchinin; 0,1050 g. Cinchoninsulfat enthalten 0,0862 g. Cinchonin, in Summa sind also 0,2578 g. Alkaloïde vorhanden. Es wurden 0,2530 g. wiedergewonnen.

3) Cinchonidinum sulfuricum und Cinchoninum sulfuricum.

a. 0,1115 g. bei 120° C. getrocknetes Cinchonidinsulfat enthielten 0,0120 g. H<sup>2</sup>O oder 10,44 %. Die restirenden 0,0995 g. wasserfreien Cinchonidinsulfats enthalten 0,0858 g. Cinchonidin. 0,0625 g. Cinchoninsulfat enthalten 0,0514 g. Cinchonin, in Summa sind 0,1372 g. Alkaloïde vorhanden. Ich erhielt 0,1365 g.

Schliesslich bemerke ich, dass es vortheilhaft ist, den nach dem Verdampfen des letzten Restes von Chloroform im Wasserbade gebliebenen Destillationsrückstand nur mit absolutem Alkohol ohne Säurezusatz aufzunehmen, und die erhaltene Lösung nach Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit mit Petroleumäther auszuschütteln. Nimmt man zur Lösung des Destillationsrückstandes angesäuertes Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich die Alkaloïde bei weitem schwerer mit Petroleumäther ausschütteln lassen. So wurden statt 0,1254 g. eines Gemenges von

0,0729 g. Chinin, und von 0,0525 g. Cinchonin nur 0,1105 g. wiedergewonnen.

In Bezug auf die Haltbarkeit des nach meiner Vorschrift dargestellten und mit etwas Syrupus Aurantii Corticis versetzten Chinaweins kann ich heute noch hinzufügen, dass sich derselbe sehr gut gehalten hat.

---

## Vergleichende Untersuchung einiger Sorten *Magnesia carbonica*.

Nach Versuchen von R. Otto und G. Gäbler mitgeteilt  
von Robert Otto.

(Aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der technischen  
Hochschule zu Braunschweig.)

In Folge eines Auftrages des Herrn Rönckendorff, die Güte der aus seiner von Dr. Beckarts als Chemiker geleiteten Fabrik zu Bad-Nauheim hervorgehenden *Magnesia carbonica* für den Medicinalgebrauch gegenüber den gleicher Präparate aus anderen Bezugsquellen festzustellen, hatte ich Gelegenheit, eine Anzahl solcher mir durch genannte Fabrik übermittelter *Magnesia*-Sorten vergleichend zu untersuchen. Da die Resultate, zu welchen ich bei dieser in Gemeinschaft mit Herrn stud. pharm. Gäbler vorgenommenen Prüfung gelangte, wohl auch für weitere Kreise nicht ganz ohne Interesse sein dürften, zumal sie den Beweis dafür liefern, dass gesuchte englische *Magnesia*-Fabrikate sich nicht allein nicht vor deutschen auszeichnen, vielmehr hinsichtlich ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger von diesen übertroffen werden, so mögen die Versuchsergebnisse an dieser Stelle kurz zusammengestellt werden.

Ich bemerke zuvor, dass sich die Untersuchung im Wesentlichen auf den Gehalt der Präparate an Chlor, Schwefelsäure und Kalk erstreckte. Für die Prüfung auf Chlor und Schwefelsäure wurden je 25 C.C. einer unter Anwendung der gleichen Menge von Säure dargestellten salpetersauren Lösung von 0,5 g. *Magnesia carbonica* mit resp. 5 Tropfen einer Lösung von Silbernitrat oder Chlorbaryum — um genau vergleichend die eintretende Reaktion beobachten zu können — gleichzeitig und in gleichweiten Probir-  
röhren versetzt. Die Prüfung auf Kalk geschah zunächst nach Maassgabe der Pharmacopöe, indem wir je 0,5 g. der Präparate in

25 C. C. Wasser unter Zusatz von 15 Tropfen Salzsäure (38,7 %) lösten und unter denselben Bedingungen wie bei der Reaktion auf Chlor und Schwefelsäure mit 5 C. C. einer Lösung von Ammoncarbonat versetzten. Da aber diese Probe bekanntlich nur zu wenig verlässlichen Resultaten führt<sup>1</sup>, so erschien es angezeigt, auch nach dem von Biltz<sup>2</sup> vorgeschlagenen Modus auf Kalk zu untersuchen, indem je 0,13 g. der *Magnesia carbonica* in 1 g. Wasser unter Zusatz von 15<sup>3</sup> Tropfen officineller Salzsäure gelöst, nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Erwärmen mit einer Lösung von 0,79 Salmiak in 20 g. Wasser und hierauf, nach Hinzufügung von 3 g. Liquor Ammonii, schliesslich mit 4 g. der officinellen Lösung von oxalsaurem Ammon vermischt wurden. (Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Hieraus ergibt sich, dass der in Nauheim dargestellten *Magnesia* der Vorzug vor den 4 anderen untersuchten Sorten gebührt; sie enthält vielleicht eine Spur Chlor mehr, als die ihr hinsichtlich der Reinheit am nächsten stehenden englischen Präparate, zeichnet sich dafür aber durch ihren mindestens weit geringeren Gehalt an Kalk, sowie die fast völlige Abwesenheit von Schwefelsäure vor diesen aus. Das geringste für den Arzneigebrauch, den Forderungen der Pharmacopoea Germanica gegenüber, schlechterdings unzulässige Präparat ist das Oeynhausener, während das angeblich von Merk bezogene nur wegen seines zu hohen Gehaltes an Chlor für officinelle Zwecke ungeeignet erscheint. Da Biltz durch exacte Versuche nachgewiesen hat, dass bei seiner Prüfung auf Kalk bei einem Gehalte des Präparates von 0,4 Proc. CaO (auf *Magnesia usta* berechnet) etwa nach einer halben Minute Reaktion — in Folge der Ausscheidung von Calciumoxalat — eintritt, während 1 Proc. CaO die Opalisierung der Flüssigkeit fast sofort nach der letzten Mischung bewirkt und nach der Untersuchung von Handelswaaren, welche ihm damals zu Gebote standen, den auch mir richtig erscheinenden Vorschlag macht, den Gehalt von 1 Proc. CaO in der officinellen

1) Vergl. in dieser Beziehung die treffenden Ausführungen von E. Biltz in dessen Werkchen: „Kritische und praktische Notizen zur Pharmacopoea Germanica etc.; Erfurt 1878,“ welches eine wahre Fundgrube interessanter und für die in Aussicht genommene nächste Ausgabe der Pharmacopoe bedeutungsvoller Beobachtungen ist, in dem Artikel: *Magnesia carbonica* auf pag. 202 und figdn.

2) A. a. O.

3) Biltz (a. a. O.) schreibt 5 Tropfen Salzsäure vor, was wohl nur auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückzuführen ist.



No.	Bezugquellen.	Silberlösung.	Chlorbarium	Ammoncarbonat.	Ammonoxalat.	Besondere Bemerkungen.
I.	Bad-Nauheim.	sofort ganz schwache Opaleszenz, nach 10 Minuten kaum stärker, probenartig	erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde Andeutung einer Trübung probenartig	Bleibt klar innerhalb 5 Minuten, probenartig	Noch nach 15 Minuten völlig blank, probenartig	
II.	Merk.	sofort starke Trübung, nach wenigen Minuten deutlicher Niederschlag, nicht probenartig	nach 5 Minuten nicht mehr ganz blank, nach abermals 5 Minuten deutliche Trübung, probenartig	nach 5 Minuten schwache Trübung, probenartig	Innerhalb 5 Minuten klar bleibend, probenartig	Der durch Ammoncarbonat und -oxalat entstehende Niederschlag erweist sich bei näherer Prüfung als lediglich aus Thonerde und Kieselsäure bestehend. Die Menge derselben ist in 5 g. des Präparates nicht gut bestimmbar. Enthält auch deutlich nachweisbare Spuren von $\text{Fe} \cdot \text{O}_2$ .
III.	Bad-Oeynhaus.	sofort starker Niederschlag. Enthalt 0,71 % Chlor d. i. auf $\text{MgCl}_2$ berechnet 0,95 % <sub>n</sub> , nicht probenartig	nach wenigen Sekunden schon Trübung, kaum noch probenartig	anfangs etwas stärkere Trübung, wie V, nach 5 Minuten deutlicher flockiger Niederschlag	fast sofort flockiger Niederschlag, offenbar mindestens wesentlich nicht Calciumoxalat, bei längerem Stehen nicht zunehmend	
IV.	Jensing-York.	Anfangs etwas geringe, nach 10 Minuten wenig stärkere Trübung als I. probenartig	nach wenigen Sekunden Trübung, schwächer wie III. aber noch probenartig	nach 2 Minuten sehr schwache Trübung, nach 5 Minuten wie V, aber noch probenartig	nach 1 Minute beginnende Trübung, nach 10 Minuten deutlicher Niederschlag, aber noch probenartig	
V.	New-Castle.	Reaction hält sich zwischen IV und I. probenartig	sofort schwache Trübung, nicht oder kaum probenartig	sofort schwache Trübung, nicht, höchstens fraglich probenartig	Trübung, schwach wie IV nach 1 Min., nach 10 Min. deutl. Niederschlag, probenartig	

Magnesia carbonica bestimmt zu verbieten, so darf angenommen werden, dass sich der Kalkgehalt sämtlicher von uns untersuchten Präparate innerhalb der zulässigen Grenzen hält, jedoch die Nauheimer und auffallender Weise auch die Oeynhausener Waare, welche selbst nach 15 Minuten bei der Biltz'schen Probe noch keine Andeutung einer Reaktion auf Kalk zeigten, in dieser Beziehung weitaus die reinsten Präparate repräsentiren.

Einige Notizen über die Darstellung der Magnesia carbonica in der Nauheimer Fabrik werden vielleicht dem Einen oder Anderen willkommen sein. Das hier angewandte Verfahren, welches zuerst von J. Pateinson zu Washington im Bisthum Durham befolgt wurde, beruht darauf, dass bei Behandlung von gebranntem Dolomit in Wasser unter Druck mit Kohlensäure, sich die Magnesia vor dem neben ihr im Dolomit enthaltenen Kalk als Bicarbonat auflöst. Das calcinirte, möglichst fein gemahlene Mineral wird zu dem Zwecke mit kaltem Wasser in einen Cylinder mit horizontaler Axe gebracht und während es mit einem Rührwerke fortwährend in Bewegung erhalten wird, unter einem Drucke von 5 — 6 Atmosphären Kohlensäure eingepresst. Die so entstehende Lösung von doppeltkohlensaurem Magnesium, welche, wenn richtig verfahren wurde, völlig frei von Kalk ist, wird nun in einem vertikalen Cylinder mittelst Wasserdampf erhitzt, wobei sich die Magnesia carbonica abscheidet, welche man sammelt, in rechteckige Stücke formt und trocknet. Die zu dem Processe erforderliche Kohlensäure entströmt unmittelbar neben der Fabrik dem Erdinnern. Der Dolomit wird aus der Kalkbrennerei von May und Urban zu Diez a. d. Lahn bezogen, deren Brüche dicht bei Diez und Steelen a. d. Lahn liegen.

Die Zusammensetzung beider Dolomite, — in der Nauheimer Fabrik kommt übrigens bislang nur der aus dem Bruche bei Diez zur Verwendung, — ergibt sich aus folgender von Beckarts ausgeführten Analyse:

	Dolomit von	
	Diez	Steelen
Spec. Gewicht . . . . .	2,77	2,78
Kohlens. Calcium . . . . .	54,59 Proc.	53,58 Proc.
Kohlens. Magnesium . . . . .	44,07 -	42,63 -
Eisenoxydul und Thonerde . . .	0,42 -	0,81 -
Thon und Sand . . . . .	0,44 -	2,35 -
Wasser, Verlust . . . . .	0,48 -	0,63

## Notiz über die Auffindung des Zinks bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Von Robert Otto.

(Aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium des Polytechnikum zu Braunschweig.)

Mit der Vorbereitung einer neuen Auflage von Otto's „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen“ beschäftigt, finde ich bei Durchsicht der in den letzten Jahren erschienenen, den Gegenstand berührenden Literatur u. A. eine die Auffindung des Zinks betreffende Angabe von Chapuis,<sup>1</sup> wonach unter gewissen Bedingungen dasselbe nicht an der normalen Stelle, im Schwefelammon-Niederschlage, sondern quantitativ innerhalb des Niederschlags gefunden werden soll, welchen man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf übliche Weise durch „Zerstörung“ der zu untersuchenden organischen Substanzen mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat entstehenden Flüssigkeit (F) erhält, falls nämlich die bei dieser Operation sich ergebende stark salzsaure Lösung vorher mit Ammoniak gesättigt und dann wieder schwach angesäuert wird. Chapuis führt diese Fällung des Metalls als Schwefelverbindung durch Schwefelwasserstoff auf den Umstand zurück, dass bei der „Zerstörung“ der organischen Substanzen organische Säuren entstehen, welche sich bei der Neutralisation der Flüssigkeit (F) (wie natürlich die Salzsäure) mit Ammoniak verbinden, beim Ansäuern mit Salzsäure aber unter Bildung von Chlorammonium wieder frei werden, so dass, mässigen Zusatz jener Säure vorausgesetzt, F organischen Säuren ihre saure Beschaffenheit verdanken und demnach die zur Fällung des Zinks günstigsten Bedingungen darbieten muss. Chapuis empfiehlt deshalb beim Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen dasselbe, „nachdem man mit Ammoniak neutralisirt und dann wieder angesäuert hat“, in dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage zu suchen.

Diesem Vorschlage gegenüber scheint es mir nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass, wenn man „F“, falls sie einen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthalten sollte, durch Ver-

1) Chem. Centralbl. p. 1878, S. 520, auch Hagers Pharmac. Centralbl. p. 1878, S. 403 (aus Journ. Pharm. Chim. [4] Bd. 27, S. 403.

dampfung von derselben befreit, wie in der „Ausmittlung“ empfohlen ist<sup>1</sup>, das Zink selbstverständlich niemals im Schwefelwasserstoff-Niederschlag auftritt und meines Erachtens keine Indikation dafür vorliegt, von diesem, so viel mir bekannt, in Deutschland allgemein üblichen Verfahren Abstand zu nehmen. Dieser Methode der Entfernung des Uebermaasses an Säure liesse sich allenfalls, mit Hinweis auf die bekannte Beobachtung von Mayrhofer<sup>2</sup>, wonach sich bei Destillation einer Arsensäure enthaltenden Salzsäure von hohem specifischen Gewichte Arsenschlorür (neben freiem Chlor) bildet, der Vorwurf machen, dass dabei eventuell ein Verlust von Arsen als Arsenschlorür stattfinden könne — diesem lässt sich jedoch in einfachster Weise durch eventuellen Zusatz von etwas Wasser vor dem Eindampfen der sauren Flüssigkeit begegnen, ein Verfahren, welches von mir schon bei der Prüfung grosser Mengen Salzsäure auf Spuren von Arsen empfohlen wurde<sup>3</sup>. Auch dürfte zu Gunsten der bislang üblichen Methode der Umstand sprechen, dass bei der Fällung des Zinks mittelst Schwefelammonium, nach vorhergehender Behandlung der salzsauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Entfernung etwa vorhandener Barytverbindungen mittelst Schwefelsäure, sofort relativ reines Schwefelzink erhalten wird, wenn man nach dem Zusatz des Fällungsmittels durch Essigsäure ansäuert, während der aus „organisch-saurer“ Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällten Zinkverbindung die bekannten anderen Schwefelmetalle, auf welche man doch in den meisten Fällen auch Rücksicht zu nehmen hat, beigemengt sein können.

Versuche, welche in meinem Laboratorium auf meine Veranlassung Herr stud. pharm. Damköhler angestellt hat, bestätigen übrigens durchaus, dass, wenn man nach dem Vorgange von Chapuis verfährt, das Zink bereits durch Schwefelwasserstoff resp. vollständig oder grösstentheils gefällt wird.

I. Zweimal 150 g. Rindfleisch wurden mit je 1 g. Zinksulfat vermengt, in üblicher Weise zerstört, die saure Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, mit Salzsäure wieder angesäuert und mit Schwefelammonium gefällt. Es resultirten resp. 0,244 ZnS und 0,26 ZnS, entsprechend 0,722 resp. 0,769  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . In beiden Fällen

1) 4. Auflage bearbeitet von R. Otto S. 99.

2) Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 158, S. 326.

3) Vergl. „Ausmittlung“, Anm. zu S. 97.

enthielt das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage noch durch Schwefelammon fällbare Mengen von Zink.

II. 90 g. Fleisch, welchem 1 g. Zinkvitriol zugefügt war, wurden in gleicher Weise behandelt. Schwefelwasserstoff fällte  $0,325 \text{ ZnS} = 0,961 \text{ ZnSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ . Das Filtrat enthielt kein Zink mehr.

III. Bei der Untersuchung von wiederum mit 1 g. Zinkvitriol versetzten Gemüses (150 g. Rüben und Kartoffeln) wurden durch Schwefelwasserstoff  $0,3305 \text{ ZnS}$  entsprechend  $0,978 \text{ ZnSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$  gefällt. Im Filtrate war kein Zink mehr nachweisbar.

IV. Bei der Untersuchung von 120 g. mit 1 g. Zinkvitriol vermengten Weissbrodes endlich resultirten  $0,331 \text{ ZnS} = 0,9797 \text{ ZnSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$  und war im Filtrate vom ZnS wiederum kein Zink mehr zu finden.

Dass der letzte Grund des Gefälltwerdens des Zinks durch Schwefelwasserstoff unter den angegebenen Bedingungen in der Bildung von organischen Säuren bei der Behandlung der organischen Substanzen mit Salzsäure und Kalium-Chlorat zu suchen ist, halte ich mit Chapuis im höchsten Grade für wahrscheinlich, um nicht zu sagen, für gewiss. Ich erinnere bei dieser Gelegenheit an die in meiner Abhandlung: Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen<sup>1</sup> mitgetheilte Beobachtung, dass die aus der Zerstörung von Fleisch oder Gemüse sich ergebende Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammoniak oft eine reichliche Menge von Chloroform fallen lässt, sowie an den von mir daraus gezogenen Schluss, dass bei der Zerstörung jener Substanzen Choralhydrat entstehe. Auch bei den oben mitgetheilten Versuchen I—III (mit Fleisch und Gemüse) wurde beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak Chloroform-Geruch beobachtet.

## Zur Pharmacopoea germanica.

Von C. Schneider, Apotheker in Sprotttau.

### I. Ueber: Extractum Chinae frigide paratum.

Das Princip der Pharmacop. germ. bei der Vorschrift zur Darstellung dieses Extracts ist insofern ein richtiges, als schon

---

1) Berichte der deutschen chem. Ges. XII, 215. Vergl. Anmerkung 2 zu S. 218.

Reichardt im Jahre 1855 in seiner gekrönten Preisschrift „über die chemischen Bestandtheile der Chinarinden“ aus dem Verhältniss der Basen zu der Menge der von ihm gefundenen Säuren festgestellt hat, dass die Rinden nur saure Salze enthalten können, und durch einen Auszug mit kaltem Wasser ein Theil der China-Alkaloide in Lösung übergeführt wird. Dieser kalte wässrige Auszug zeigt stark saure Reaction. Diese saure Reaction rührt nach den neuesten Untersuchungen von de Vrij von einer Verbindung von Kalk mit Chinasäure und Chinagerbsäure her, welche die Ursache der Lösung eines Theiles der in der Chinarinde vorhandenen Chinatannate durch kaltes Wasser ist. Es ist demnach die Chinasäure nicht, wie allgemein angenommen wurde, theilweise als chinasaurer Kalk, theilweise als chinasaurer Alkaloide in der Chinarinde vorhanden, sondern als eine saure, eigenthümliche, noch unbekannte Verbindung mit Chinasäure und Kalk, welche noch einer genaueren Untersuchung bedarf, um die Art und nähere Constitution dieser Verbindung zu erforschen.

De Vrij weist nun durch das Polaristrobometer nach, dass die in dem kaltwässrigen Auszuge der Cortex Chinae succirubrae aus indischer Cultur, welcher  $\frac{3}{7}$  sämmtlicher in der Rinde enthaltenen Alkaloide enthält, diese in spontaner Lösung befindlichen Alkaloide zum grössten Theile die rechts drehenden, also Chinin und Cinchonidin sind. — Bei Gelegenheit des Zusammentrittes der Pharmacopoe-Commission des D. A.-V. sprach ein hervorragendes Mitglied die Ansicht aus, dass in dem Extractum Chinae frigide paratum Chinabasen fast ganz fehlten; und ich war über diesen Ausspruch um so mehr erstaunt, als die in jüngster Zeit stark hervorgetretene Vorliebe der Aerzte für dieses Präparat eine praktische Bestätigung der Erfahrungen de Vrij's zu sein schien. Ich nahm hieraus Veranlassung, eine Untersuchung des Extractum frigide paratum der Pharmacopoe vorzunehmen, und erhielt folgendes Resultat:

1) 5,0 g. eines aus bester Loxa-China bereiteten Extrat. Chinae frig. parat. wurden mit 10,0 g. Aq. destillat. übergossen. Der Extract-Klumpen trübte sich hellfarbig an der Peripherie, und die mittelst dieser Wassermenge hergestellte Lösung blieb auch trotz allmählichen Zusatzes von weiteren 20,0 Aq. destill. trübe. Die Lösung wurde filtrirt, und ergab einen ungelösten Rückstand von 0,175, also 3,50 %, welcher nur sehr wenig löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, sich aber in Spirit. dilut. leicht und voll-

ständig löste. Das Filtrat ergab 0,5115 Alkaloïde, also 10,23 % des Extractes.

2) 5,0 g. des in der Apotheke vorrätigen Extractum Chinae fusc. frig. par. (dessen Darstellungsmaterial, ob Loxa oder Huano, nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte) wurden gleichfalls mit 10,0 g. Aq. destillat. übergossen. Der Extract-Klumpen blieb ungetrüb, die Auflösung in dieser Wassermenge war fast ganz klar, eine merkliche Trübung trat erst ein, nachdem allmählich noch 20,0 Aq. destill. zugesetzt worden waren. Diese Trübung gab einen unlöslichen Rückstand von 0,188, also von 3,76 %; das Filtrat wurde mit Normal-Natron-Lauge neutralisirt und erforderte 2,35 C.C., und ergab mit Natronlauge übersättigt einen Alkaloid-Niederschlag von nur 0,108 oder 2,16 %, so dass also der Gehalt der Alkaloïde in diesem Falle geringer ausfiel, als die Forderung der Pharmacopöe für den Gehalt der Königschinarinde an Alkaloiden.

Ich machte eine weitere Probe; ich stellte mir ein Extract. Chinae frigide parat. nach der Angabe de Vrij's durch Deplacirung nach 24stündiger Maceration mit kaltem destillirtem Wasser auserlesener Loxa-China dar, und setzte die Deplacirung so lange fort, bis eine abgeflossene Probe keine saure Reaction und keine Trübung auf Zusatz von verdünnter Natronlauge mehr zeigte.

3) 5,0 g. dieses bei 35°—40° C. zur Consistenz gebrachten Extracts zeigte beim Aufgiessen von 10,0 g. Aq. destill. eine schwache Trübung an der Peripherie, gab damit eine schwach getrübte Lösung, welche von Huminstoffen sehr dunkel gefärbt erschien, und sich bei allmählichem Zusatz von weiteren 20,0 Aq. destillat. stark trübte; der aus dieser Flüssigkeit erhaltene unlösliche Rückstand betrug 0,099 oder 1,98 %. Das Filtrat bedurfte 3,3 C.C. Normal-Natron-Lauge zur Neutralisation, es erfolgte dadurch aber (ebenso wenig wie bei 2) eine Ausscheidung von Alkaloiden, welche erst nach Zusatz von Natron-Lauge bis zur starken Alkalität eintrat. Der Alkaloid-Gehalt war = 0,230 = 4,60 % des Extracts.

4) Ebenso bereitete ich mir aus Cort. Chinae succirubrae Ind. cultae durch Erschöpfung mittelst Deplacirung durch kaltes destillirtes Wasser ein Extract. frig. par. und erhielt 31,75 % dickes Extract (de Vrij erhielt 28 %).<sup>1</sup> 5,0 g. dieses Extracts trübten

1) Die Extract-Ausbeute aus Cort. Chinae fuscus schwankte zwischen 10,6, 12,5 und 15,6 %.

sich bei successiver Behandlung mit 30,0 Aq. destill. sehr stark, und hinterliessen einen in Wasser unlöslichen Rückstand von gelbbrauner Farbe von 0,133 Gewicht = 2,66 %. Die filtrirte Lösung enthielt 9,08 % des Extracts an Alkaloiden, also 2,882 % der Rinde. Da nun nach meiner gleichzeitig angestellten Analyse die Rinde selbst 6,16 % Gesamt-Alkaloide enthielt, so waren reichlich  $\frac{3}{7}$  aller Alkaloide durch kaltes Wasser in Lösung gegangen (nach der Berechnung hätten nur 2,640 % gelöst zu werden brauchen, um  $\frac{3}{7}$ , der Angabe de Vrij's, zu entsprechen).

5) Ferner stellte ich mir ein Extract. frig. parat. durch Deplacirung aus einer Cort. Chinae Calisayae des Handels dar. Ich erhielt 13 % dicken Extracts. 5,0 g. desselben wurden (wie vorher) mit Aq. destillat. behandelt, und ergaben einen Rückstand von 0,204 oder 3,13 %; und es waren Alkaloide in Lösung gegangen 0,451 oder 6,914 % des Extracts.

Die Rinde enthielt insgesamt Alkaloide: 1,782 %; folglich wurden durch kaltes Wasser davon aufgelöst 0,902 oder die reichliche Hälfte!

Aus diesen Resultaten ziehe ich den Schluss, dass die oben angedeutete Wahrnehmung der Geringwerthigkeit des Extr. Chinae frigide par. für einzelne Fälle nahe zutreffend sein kann, da die Verschiedenheit der Qualität der angewendeten Cortex Chinae fuscus ein in seiner Zusammensetzung sehr schwankendes Extract ergeben, dem Arzte aber an einer möglichst gleichmässigen Zusammensetzung der Heilpräparate Alles liegen muss. — Es gilt dies eben nur für die braunen Chinarinden, welche ja, wie bekannt, nur wenig Chinin enthalten, dagegen sehr reich sein können an Cinchonin und dessen Derivaten. So fand Guillermond in Huanuco-Rinde 0,6 % in Loxa 0,8 % Chinin, Reichardt in ersterer 0,854 Chinin, während der Gesamtgehalt an China-Basen in der zuletzt von mir untersuchten Huanuco-Rinde 7,68 %, in Loxa-Rinde 9,36 % beträgt.

Die Untersuchungen de Vrij's beziehen sich aber auf die Rinde von in Indien cultivirter *Cinchona succirubra*. (Die Pharmacopoea germ. hat nur die Rinde der in Amerika wildwachsenden *Cinchona succirubra* unter „Cort. Chinae ruber“ aufgenommen.) Die cultivirte Rinde ist jedoch viel reicher an Chinin und Cinchonidin als die wildwachsende. — (S. auch Howard's Bericht über *C. succirubra*, Archiv 131, S. 91.) — Es haben diese Arbeiten de Vrij's



daher nur insofern ihre Bedeutung für die braunen pharmaceutischen Rinden, als die am meisten geschätzten Alkalöide, wie das Chinin, in den kalten wässrigen Auszug übergehen, und sich daraus die gute Wirkung des Extractes, trotz seines geringen und schwankenden Alkaloid-Gehaltes erklären lässt. In allerneuester Zeit ist durch Husemann (cf. Pharm. Ztg. 45) auf einen „Vicirin“ genannten Stoff, welcher aus brasilianischen Chinarinden, hauptsächlich wohl aus Quina do Campo von Minas Geraes von brasilianischen Pharmaceuten dargestellt, und als vortreffliches Antifebrile empfohlen worden, aufmerksam gemacht worden, welches aber jedenfalls identisch ist mit Chinovin und Chinovasäure, welche schon von de Vrij vor längerer Zeit (S. Archiv 162, S. 141) als Mittel gegen Intermittens empfohlen worden sind. Wenn nun die Extracta Chinae fuscae frigide parata wirklich nur geringe Mengen anerkannt werthvoller Alkalöide, dagegen vorzugsweise diese Körper (wenn auch neben viel Chinagerbsäure) enthalten, so wäre immerhin ein Anhaltspunkt für die gegenwärtig grosse Vorliebe der Aerzte für dieses Präparat gewonnen, und die Berechtigung erschiene zweifelhaft, dasselbe ohne Weiteres durch ein anderes Präparat ersetzen zu wollen. Doch muss man nicht ausser Acht lassen, dass die Empfehlungen der Brasilianer immer den „Handels“-Beigeschmack haben, und dass denselben erst noch gründliche deutsche Erfahrungen zur Seite treten müssen, ehe man diesen Stoffen eine höhere Berechtigung, mit den China-Alkalöiden in Concurrenz gezogen zu werden, zuerkennen darf.

Meines Erachtens würden sich zur Darstellung eines Extractum frigide paratum von einigermaassen zuverlässiger Wirkung besonders die Cort. Chinae succirubrae Ind. cultae und die Calisaya-Rinden empfehlen. Es würden dies aber zu theuere Präparate werden, weil der im Rückstande verbleibende Theil ( $\frac{1}{7}$  bis  $\frac{1}{2}$ ) der Alkalöide eine gleichzeitige Verwerthung nicht finden könnte, wiewohl der vorzugsweise Gehalt des Extractes von Chinin diesen Nachtheil in den Augen des Arztes aufzuwiegen vermöchte.

Nach den Mittheilungen Flückiger's (s. Archiv 160, S. 385) hat Wood (Quinologist in Sikkim) in Indien im Jahre 1877 begonnen, die rohen Alkalöide aus der China succirubra zum inländischen Gebrauch an Ort und Stelle darzustellen. Dieses Alkaloid-Gemisch besteht aus:

Krystallisirtem Chinin	15,5
Amorphem	- 17,0 (wahrscheinlich Chinidin)
Cinchonin . . . .	33,5
Cinchonidin . . . .	29,0
Farbstoff . . . .	5,0.

Man hat nämlich in neuerer Zeit angefangen, die weniger werthvollen Cinchona-Alkaloide an Stelle des Chinins zu empfehlen, obwohl die Dosis dann auf das Doppelte, ja Dreifache, erhöht werden muss, um eine der des Chinins gleichwerthige Wirkung zu erzielen. Sollten diese Erfahrungen vielleicht auch noch einer ferneren Bestätigung bedürfen, so liegt doch hierin sicher ein Fingerzeig für die Pharmacie, sich für Aufnahme in die Pharmacopoea germ. nicht mehr mit so niederwerthigen Rinden, wie sie die jetzige Pharmacopoea beansprucht, genügen zu lassen, sondern die Anforderung an den Alkaloid-Gehalt nicht nur für die Calisaya, sondern auch für die braunen und rothen Rinden auf die Forderung von 6,0—7,0 % zu erhöhen. Diesen Anforderungen entsprechen die in den Handel gebrachten Rindensorten heute recht wohl, ganz besonders, wenn man, was sehr wünschenswerth wäre, sich entschliessen wollte, auch die Rinden der cultivirten Cinchona-Arten dem pharmaceutischen Gebrauche, durch einen Platz in der Pharmacopoe, darzubieten.

De Vrij giebt nun eine Vorschrift, welche auf vollkommen wissenschaftlicher Grundlage die Extraction sämmtlicher Alkaloide solcher China-Rinden erlaubt, welche 6,0—7,0 % davon enthalten, indem er nur die Zersetzung derjenigen chemischen Verbindung ins Auge fasst, welche den in Wasser nicht direct löslichen Theil der Alkaloide festhält, und das ist die Verbindung derselben mit Chinagerbsäure. Er verwendet zu diesem Zwecke Normal-Salzsäure, und zwar so viel, dass auf 32,0 Gewichtstheile der gemischten Alkaloide 7,3 wasserfreie Chlorwasserstoffsäure, d. h. so viel gerechnet werden, als eben hinreicht, um die Alkaloide in saure Hydrochlorate umzuwandeln. Es ist also selbstverständlich, dass nunmehr alle zur pharmaceutischen Anwendung gelangenden China-Rinden vorher auf ihren Alkaloid-Gehalt genau quantitativ geprüft werden müssen.

Ich habe, um die Anwendbarkeit des de Vrij'schen Verfahrens auch für andere Rinden, z. B. die Cort. Chinae Huanuco und Loxa festzustellen, eine Reihe Präparate nach der durch Haxmann modi-

ficirten de Vrij'schen Methode (s. Pharm. Ztg. 25) hergestellt, in welchen die Extracte auf das Gewicht der angewendeten Rinde gebracht werden, so — dass je ein Gewichtstheil Extract gleichwerthig ist einem gleichen Gewichtstheil der als Darstellungsmaterial verwendeten Cort. Chinae.

So aus Cort. Chinae succirubrae von	6,16 %	Alkaloid-Geh.
- - fuscus Huanuco	7,68	- - -
- - - Loxa . . .	9,36	- - -
- - Calisaya cum epid.	6,94	- - -
- - - Java c. epid.	11,75	- - -

China-Sorten, wie ich dieselben durch die Gefälligkeit der Häuser Riedel und Kauffmann-Berlin und Gehe-Dresden erhalten habe. —

Eine Anzahl von Rinden-Sorten, wie

Cortex Chinae Guajaquil mit . .	3,42 %	Alkaloid-Gehalt,
- - Maracaibo - . .	3,11	- - -
- - javanensis (Pahud.)	3,52	- - -
- - Ostindicus . . .	5,41	- - -
- - Val Paraiso . . .	2,65	- - -
- - Calisaya sine epid.	2,08	- - -
- - Lima . . . . .	3,48	- - -

sind zwar fast alle den geringen Anforderungen der Pharmacopöe entsprechend, eignen sich aber nicht als Material zur Darstellung der Extracte nach de Vrij.

Durch weiteres Verdampfen bei sehr gelinder Wärme (28° bis 32° C.) lassen sich aus den erhaltenen flüssigen Extracten Präparate von der dicken Consistenz, wenn diese beliebt werden sollte, sehr bequem erhalten.

Schliesslich erscheint es nothwendig, Seitens der Pharmacopöe ein Verfahren zur Bestimmung des Alkaloid-Gehaltes der China-Rinden aufzunehmen.

Ich glaube, das ist ein schwieriger Punkt. Die Anzahl der bereits bekannten Methoden ist sehr gross, die Auswahl deshalb nicht leicht, weil der Eine oder Andere sich in eine bestimmte Methode hineingearbeitet hat. Die Nothwendigkeit aber, die Bestimmungen nach einer und derselben Methode vorzunehmen, ist darum dringend, weil es sich nicht haarscharf um absolute Genauigkeit, sondern immer nur um die Erzielung vergleichbarer Resultate handelt.

Mir hat in dieser Beziehung (die Hager'sche Bleizucker-Methode (s. Hager, Comment. I, 527) noch die befriedigendsten Resultate ergeben, während ich das Urtheil van der Burg's über die Hager'sche Kali-Methode (s. ebendas. w. u.) (Chem. Centralbl. 1871, S. 351) auch hinsichtlich der Fällung mittelst Pikrinsäure nur unterschreiben kann. —

Einfacher noch, aber im Resultat bei der Anwendung verschiedener Sorten von Chinarinden beeinflusst und schwankend, ist die von Duflos (Chem. Apothekerbuch, 1880, S. 420) angegebene Methode. —

C. Schneider.

## II. Ueber Bismuthum subnitricum.

Im Journal für praktische Chemie (Erdmann) XX, p. 418 findet sich eine von der Pharm. Ztg. 104 (1879) und dem Archiv, Märzheft 1880, im Auszuge reproducirte Arbeit von R. Schneider „über das Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure und über die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds“, welche im höchsten Maasse Beachtung verdient.

Der Verfasser hat nämlich die bekannte Thatsache erhärtet, dass der Weg, welchen die Pharmacopoea germ. zur Darstellung eines arsenfreien Präparates einschlagen lässt (und auch Duflos noch in der neuesten Aufl. d. Chem. Apothekerbuches S. 695 festgehalten hat) nicht in dem erwünschten Maasse zum Ziele führen kann, weil nach der Vorschrift derselben das Arsen zum grössten Theile nur in arsenige Säure übergeführt wird, während die Arbeit des Verfassers die Umwandlung in Arsensäure zur Aufgabe nimmt. Das Prinzip derselben gipfelt in dem Resultate, dass arsensaures Wismuthoxyd sehr schwer löslich ist in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., und fast ganz unlöslich in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd, welche möglichst wenig freie Salpetersäure enthält.

Die Pharmacopöe lässt bekanntlich zum Zwecke der Entfernung des Arsens die saure Wismuth-Lösung mit soviel Wasser verdünnen, bis sich etwas basisches Salz und mit diesem zugleich das Arsen in Form von arsenigsaurem Wismuthoxyd ausscheidet. Da kommt es nun darauf an, ob man ein stark oder schwach mit Arsen verunreinigtes Wismuth-Metall in Arbeit genommen hat. Ist letzteres der Fall, also dass Metall nur wenig arsenhaltig, — wie dies die Pharmacopöe voraussetzen scheint — so gelingt die Dar-

stellung eines passablen Präparates gewöhnlich, wenn man sich vorher durch Schmelzen des rohen Wismuths mittelst Kalihydrat und Kalisalpeter (nach Biltz) ein brauchbares Metall hergestellt hat.

Der Vortheil der neuen Methode liegt jedoch darin, dass man selbst sehr stark durch Arsen verunreinigtes Rohmetall — ohne Nachtheil für die Reinheit des Präparates verarbeiten kann; wendet man überdies noch ein von Arsen vorher möglichst befreites Wismuth an, so ist das Resultat ein absolut arsenfreies Magisterium.

R. Schneider trug in, auf  $75^{\circ}$ — $90^{\circ}$ C. erwärmte, Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gröblich gepulvertes Wismuth in kleinen Portionen ein, und zwar in dem Verhältniss von 1 Gewthl. Metall auf 5 Gewthl. Salpetersäure. — Ich bin nun nach R. Schneider's Angaben verfahren<sup>1</sup>, und habe gefunden, dass nicht, wie R. Schneider angiebt, schon während des Eintragens von 1 Ko. Wismuth in 5 Ko. Salpetersäure die Ausscheidung basischen Salzes begann; ich fuhr daher mit der Eintragung von Wismuth-Metall so lange fort, als noch eine Einwirkung der Salpetersäure wahrgenommen wurde, um so wenig Salpetersäure, als möglich, im Ueberschuss zu behalten. Diese Einwirkung der Salpetersäure auf das eingeworfene Metall dauerte lebhaft fort bis 1900 g. Wismuth eingetragen waren, ohne dass — wie R. Schneider verlangt — eine stärkere Erhitzung, als das Dampfbad, angewendet worden wäre. Da erst, und zwar nach Abkühlung der Lösung bis auf  $25^{\circ}$ — $30^{\circ}$ C., fand eine bedeutende Abscheidung basischen Salzes statt, auch war eine kleine Menge Metall ungelöst geblieben. Die Lösung wurde vom Bodensatz getrennt, und letzterer durch Kohle reducirt, so dass ich 310,0 reines Wismuth-Metall wiedergewann, nachdem der erhaltene Regulus nochmals durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter von Arsen befreit worden war. Es wurde also fast genau im äquivalenten Verhältnisse Wismuth-Metall verbraucht. (1633 : 1590).

Es empfiehlt sich daher wohl, nicht 1900,0 sondern nur etwa 1700,0 g. Wismuth auf 5000,0 Salpetersäure (bei der Arbeit im Kolben) zu verwenden.

---

1) Ich arbeitete aber in einem durch Trichter und aufgesetzte Porzellanschale bedeckten Kolben.

Die Ausbeute an Krystallen normalen salpetersaurer Wismuthoxyds betrug 2500,0, die Menge des resultirenden Magisteriums 1220,0. Letzteres war absolut arsenfrei.

An Rückständen — d. h. durch kohlenaures Natron aus der sauren Lauge gefälltes Bismuthoxyd ( $\text{Bi}^2\text{O}^3$ ,  $3\text{H}^2\text{O}$ ) erhielt ich noch 530,0 welches entspricht 428,0 Wismuth-Metall.

Die Unkosten der Bereitung stellen sich etwas höher als der Preis des käuflichen Präparats im Verhältniss von 1 : 1,13, was m. E. bei der Vorzüglichkeit des Präparates nicht ins Gewicht fällt. —

### III. Ferrum oxydat. saccharat. solubile.

Der Uebelstand, auf welchen schon Hager's Commentar aufmerksam macht, dass nämlich die Pharmacopöe eine zu grosse Menge Natronlauge zur Bereitung vorschreibt (es sind anstatt 40, nur 27, höchstens 28 Gewichtstheile erforderlich), in Folge deren Einwirkung eine partielle Veränderung des Zuckers unausbleiblich ist, welcher theilweise in Glucinsäure und Caramel-ähnliche Stoffe umgewandelt, den Syrup ganz dunkel schwarzbraun und übel-schmeckend erscheinen lässt, veranlasste Herrn Apotheker Hoffmann in Kandel (Pfalz) eine verbesserte Vorschrift (s. Archiv 1874, Bd. V, 134) bekannt zu geben, welche ein ganz vortreffliches Präparat liefert.

Derselbe schreibt nämlich vor:

- 10 Thle. ganz normaler Eisenchloridlösung (spec. Gew. = 1,480),
- 4 $\frac{1}{2}$  - Zucker in gleichem Gewichte kalten Wassers gelöst,
- 12 - Natr. carbonic. puriss. im doppelten Gewichte Wassers gelöst,
- 6 - Kalilauge von 1,33 spec. Gew.

Man mischt in einer sehr geräumigen Porzellanschale die Eisenchloridlösung mit der Zuckerlösung, und fügt allmählich (auf 4—5 Male) die Soda-Lösung hinzu, entfernt unter raschem Rühren mit dem Glasstabe die Kohlensäure. Der entstandene gleichmässige Brei löst sich sofort beim Zusatz der angegebenen Menge Natronlauge, und man vermeidet durch die Herabminderung des Aetznatrons (von 40 auf 24 Gewichtstheile) jede ungehörige Einwirkung desselben auf den Zucker.

Nun schreibt Hoffmann die Fällung des Saccharats durch Eingiessen der Lösung in 400 Theile kochenden destillirten Wassers

vor. — Das Absetzen und Auswaschen des Niederschlags geschieht in Folge dessen sehr langsam. Dies veranlasste Ficinus in Bensheim (s. Archiv 1878, Bd. XII, 29), die Fällung durch Eingiessen der Lösung in das dreifache Volumen 90 % gen Weingeistes vorzunehmen. Man erhält so einen Niederschlag von harzähnlicher Beschaffenheit, der die unangenehme Eigenschaft besitzt, sich sehr schwer vollständig von seinem Kochsalzgehalt, welcher bei längerem Stehenlassen den Niederschlag sogar theilweise als Salzkruste bedeckt, befreien zu lassen.

Um diese Klippen zu umgehen, verdünne ich die Lösung mit 83 Gewichtstheilen destillirten Wassers und trage dieselbe dann in ein Gemisch aus je 83 Gewichtstheilen Spiritus und Aq. destillata unter Umrühren ein. Man erhält dann einen fein vertheilten, sich rasch absetzenden Niederschlag, der sich gut und rasch mit dem obigen Weingeistgemisch, zuletzt mit wenig Aq. destillat. auf einem Filter auswaschen lässt, und einen hellbraunen Syrupus ferri oxydati giebt, der vollkommen rein und angenehm schmeckt.

## Ueber das Vorkommen von Krystallen in den Secreten einiger Rhusarten.

Von Arthur Meyer in Strassburg.

Burseraceen und Anacardiaceen zeichnen sich bekanntermaassen durch das allgemeine Vorkommen protogener intercellularer Secretcanäle aus. Diese Canäle findet man schon im Embryo mit Secret gefüllt, Wurzeln und Cotyledonen als zusammenhängendes System durchziehend. In der erwachsenen Pflanze begleiten sie die Siebröhrenpartien der Gefässbündel bis in die äussersten Bündelenden.

Der Inhalt der Canäle ist bei den verschiedenen Arten dieser Familien sehr verschieden; ich erinnere nur an die officinellen Harze und Gummiharze, welche diesen Secretcanälen ihre Entstehung verdanken, an Myrrha, Olibanum, Mastix und Elemi: Innerhalb enger Verwandtschaftskreise scheint allerdings eine gewisse Uebereinstimmung unter den Secreten zu herrschen. So ist, wenn man nach den Resultaten urtheilen darf, die ich bei Untersuchung einer kleinen Anzahl von Species erhalten habe, das Auftreten von

Krystallen in dem Secrete bei den Arten der Gattung *Rhus* ein sehr verbreitetes.

Diese Krystalle, welche in ziemlicher Anzahl, bis zur Grösse von 0,04 mm. und frei in dem Secrete schwimmend vorkommen, zeigen für die bestimmte Species stets eine bestimmte Form der Ausbildung. Alle, welche ich gefunden, geben dabei folgende Reactionen, durch welche der Beweis geliefert ist, dass in diesen Fällen kein oxalsaurer Kalk vorliegt.

Die Krystalle sind vollständig verbrennlich; sie lösen sich ohne Trübung oder Bildung von neuen Krystallen in Ammoniak, Schwefelsäure, Essigsäure, Kalkwasser, Oxalsäurelösung, dagegen nicht in Weingeist, Chloroform, Wasser; ausserdem sind sie doppeltbrechend, und ihre Schwingungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zu den Krystallkanten orientirt.

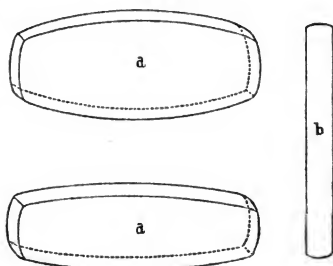
Die Krystalle der drei sich systematisch nahe stehenden Species, *Rhus toxicodendron* Mich., *verniciifera* DC. und *succedanea* L. (wahrscheinlich wird auch *Rhus venenata* DC., welche ich nicht untersuchen konnte, dieselben Krystalle enthalten) haben gewöhnlich die Gestalt der Figur I, wobei *a* die Ansicht der breiten Fläche, *b* die Kantenansicht darstellt.

Auch zwischen den Secreten der drei Species konnte ich bei mikrochemischer Prüfung keinen Unterschied feststellen. Alle drei sind fast völlig homogen, stark lichtbrechend, lösen sich in Alkohol, Chloroform, Aether fast vollständig, trocknen an der Luft unter Braunfärbung zur festen Masse ein, schwärzen sich durch Eisenchlorid intensiv und reduciren Phosphormolybdänsäure, indem sie sich damit tief dunkelblau färben.

Die beiden letzten Reactionen können zur Bestätigung einer Ansicht über den Ort der Entstehung der besprochenen Secreta benutzt werden, und es sei mir gestattet, darüber einige Worte einzuschalten.

Bekanntlich sind die in Rede stehenden Canäle mit einer zartwandigen Zellschicht, dem Epithel, ausgekleidet, von welchem

Fig. I.





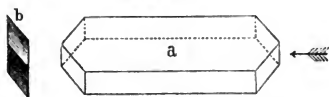
man annehmen könnte, dass es das Secret innerhalb des Zellinhaltes erzeuge und durch die Zellmembran in den Interzellularraum hinauspresse. Hier kann man sich nun leicht überzeugen, dass die Epithelzellen in ihrem Inneren keine Spur von Secret enthalten, da sich das kleinste Tröpfchen desselben beim längeren Liegen in sehr verdünnter Eisenchloridlösung durch seine Schwärzung verrathen würde. Es muss also in diesem Falle das Secret wie die Secrete der Drüsenhaare innerhalb der Cellulosemembranen der Epithelzellen gebildet werden.<sup>1</sup>

Die Secrete von *Rhus toxicodendron*, *vernificera* und *succedanea* haben bekanntermaassen auch die Giftigkeit gemein, und da die Wirkung des Secretes von *Rhus vernificera*, dem japanischen Lacke, der Wirkung des Secretes von *Rhus toxicodendron* sehr ähnlich ist, bedingen vielleicht dieselben chemischen Substanzen die Giftigkeit dieser verschiedenen Säfte.

Nach der Form der Krystalle schliesst sich zuerst der der Gattung *Rhus* so nahe stehende *Schinus molle* L.<sup>2</sup> an, dann *Rhus pubescens* Thunb. und *Rhus villosa* L.

Wie die Abbildung dieser Krystalle, Figur II, zeigt, bilden sich hier die Flächen besser aus; doch kommen auch unvollkommenere

Fig. II.



Krystalle vor. *b* stellt die Ansicht des aufrecht stehenden, in der Richtung des Pfeiles betrachteten Krystalles dar.

Das homogene, stark lichtbrechende, schwach aromatisch riechende Secret der beiden letzten Pflanzen verhält sich gegen Eisenchlorid indifferent und löst sich fast völlig in Chloroform.

Auch das Secret von *Rhus cotinus* L. ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit, welche an der Luft etwas dunkler wird, doch sich nicht bräunt, von citronenähnlichem Geruche, leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Terpenthinöl.

1) Siehe hierzu „Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne von A. de Bary. Leipzig 1877, pag. 213 u. 99.“

2) Die Drehung, welche Blattstückchen desselben ausführen, wenn man sie auf Wasser wirft, rührt von dem ausfliessenden und sich wie Oel auf dem Wasser ausbreitenden Secrete her. Uebrigens bewegen sich Blattstückchen verschiedener *Rhus*arten ebenfalls mehr oder weniger unter denselben Verhältnissen.

Die in demselben suspendirten Krystalle zeichnen sich jedoch vor den bis jetzt beschriebenen durch grössere Breite aus. Figur III. zeigt in *a* den Krystall von der breiten Fläche, in *b* denselben von oben.

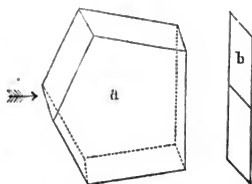
Eine ähnliche Form besitzen die Krystalle von *Rhus typhina* L., während das Secret derselben sehr verschieden von allen bis jetzt betrachteten ist. Es stellt eine feinkörnige, weisse Emulsion dar, welche sich mit Wasser verdünnen lässt. Das bräunliche Harz derselben lässt sich

durch Chloroform ausziehen, während in Wasser lösliches Gummi zurückbleibt. Mit Eisenchlorid schwärzt sich der Milchsaft nicht. Auch das harzige, homogene Secret von *Rhus semialata* Murr., der Stammpflanze der chinesischen Gallen, ist gerbsäurefrei und zeichnet sich vor allen Secreten der bis jetzt besprochenen Rhusarten durch das Fehlen der Krystalle aus. — Alle erwähnten Krystalle fand ich im August, während des Winters und auch in den Secretgängen der Frühjahrssprossen.

Was andere Terebinthaceen anbelangt, so habe ich nur das Secret von *Pistacia Lentiscus* L. im frischen Zustande untersucht und darin keine Krystalle gefunden. Auch scheint es, dass die Stammpflanzen des Weibrauchs und der Myrrha keine Krystalle in ihren Secreten enthalten; wenigstens konnte ich niemals in Gummiharzen Krystalle entdecken.

Leider stand mir kein Material von *Anacardium occidentale* L. und *Semecarpus Anacardium* L. fil. zur Verfügung. Das dunkle Secret, welches in den Fruchtschalen von *Semecarpus Anacardium* enthalten ist, zeigte allerdings kugelige Aggregate nadelförmiger Krystalle, doch ist damit durchaus nicht gesagt, dass in dem Secrete der lebenden Pflanze solche vorkommen. Eine Probe des Secretes von *Melanorrhoea usitata* Wall. (ich verdanke sie der Güte des Herrn Professor Flückiger), welches wie das Secret von *Rhus vernicifera* als Lack gebraucht wird,<sup>1</sup> zeigte keine Krystalle.

Fig. III.



1) Wallich, *Plantae asiaticae rariores*. 1830. Vol. I, pag. 9.

## Eisanalysen.

Von Dr. A. Rüdiger in Homburg v. d. H.

Es ist eine feststehende Thatsache, dass der Genuss von unreinem Wasser Krankheiten hervorzurufen vermag, und es scheint gewiss zu sein, dass die organischen Substanzen, welche, sowohl suspendirt, wie gelöst, in dem Wasser vorkommen können, die eigentlichen Krankheitsträger sind. Die Wichtigkeit eines guten Trinkwassers ist deshalb überall anerkannt, und eine gute Wasserversorgung ist eines der Haupterfordernisse einer jeden Stadt. Je mehr nun alles dies erwiesen ist, um so seltsamer muss es erscheinen, dass das Wasser in fester Form, das Eis, dessen Consum von Jahr zu Jahr steigt, in dieser Hinsicht beinahe unbeachtet geblieben ist.

Fast nirgends ist auf die Schädlichkeit des Genusses von unreinem Eis hingewiesen und allgemein ist die Ansicht verbreitet, dass beim Gefrieren die in dem Wasser enthaltenen Bestandtheile oder Unreinigkeiten, gasförmige, organische und mineralische, ausgeschieden und in dem ungefrorenen Theile des Wassers zurückbleiben würden. Mit welcher Vorsicht diese Behauptungen, besonders in Beziehung auf organische Substanz, aufgefasst werden müssen, mögen die nachfolgenden Analysen beweisen. Dieselben wurden von mir im Laufe des verflossenen Winters ausgeführt und geben an, wieviel freies und wieviel Albuminoïd-Ammoniak, in gelöstem Zustande, in 100,000 Theilen enthalten waren. (Siehe die Tabelle p. 117.)

Die Bestimmungen des freien und des Albuminoïd-Ammoniaks geschahen nach der Wanklyn'schen colorimetrischen Methode (Water Analysis by A. Wanklyn. London. Trüben & Co.), und zwar wurden zu jeder Destillation 500 C.C. filtrirten Eiswassers verwandt. Salpetrige Säure konnte ich nur in einem einzigen Eise nachweisen, dasselbe war von einem der Teiche, welche lediglich zur Eisgewinnung, von den Industriellen der hiesigen Gegend, auf freiem Felde angelegt werden.

Im Allgemeinen ergibt sich aus den Analysen, dass die meisten der zur Untersuchung gelangten Eissorten mehr oder weniger genussfähig waren, einige jedoch, z. B. die sub 3 angeführten, zum innerlichen Gebrauch unter keinen Umständen zugelassen werden dürften.

Eissorten.	Freies Ammoniak.	Albuminoid-Ammoniak.
1) Eis von einem Teich am Fusse des Taus. Derselbe wird gespeist von zwei Gebirgsbächen, die beide sehr reines Wasser führen . . . . .	0,002	0,0045
2) Eis von einem Teich, gespeist von einem Gebirgsbach. In den Teich gehen die Aborte eines Städtchens der Umgegend. Erster Frost 1. Decbr. 1879 . . . . .	0,07	0,26
nach 4 Wochen . . . . .	0,015	0,12
3) Eis von einem Teich in den Anlagen von Homburg . . . . .	0,008	0,007
4) Eissorten von 4 in der Nähe von Homburg angelegten sogen. Eisteichen		
a	0,002	0,007
b	0,0025	0,0037
c	0,005	0,007
d	0,003	0,0048
5) Eis vom Main, entnommen von der Neuen Brücke am 25. Decbr. . . . .	0,012	0,0094

Bei einem Wasser, welches durch eine bestimmte Menge organischer Substanz künstlich verunreinigt und darauf zum Gefrieren gebracht wurde, ergab die Untersuchung, dass genau ein Achtel der verwandten Substanz mit in das Eis übergegangen war. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden durch das Eintreten milder Witterung inhibirt, ich behalte mir dieselben, insbesondere auch solche mit mineralischen Stoffen, für eine spätere Zeit vor. — Interessant dürfte noch das — beiläufig anzuführende — Resultat der Analyse des während des Orkans am 4. Decbr. vorigen Jahres gefallenen Schnees sein. Der Schnee wurde in einer Porzellanschale auf dem Hausdach gesammelt und enthielt in 100,000 Theilen 0,007 freies und 0,008 Albuminoid-Ammoniak gelöst. Auch hieraus folgt, dass der Genuss von Schnee nicht immer ungefährlich genannt werden kann, wenngleich die eben angeführte Untersuchung sich auf einen Schnee bezieht, welcher unter abnormen Witterungsverhältnissen und inmitten der Stadt aufgefangen worden ist. —

Absolut reines Eis wird wohl nirgends in der Natur vorkommen, ein solches Eis ist nur auf künstlichem Wege herzustellen. Die fortschreitende Vervollkommnung der Eismaschinen und das stets zunehmende Bedürfniss an Eis als Abkühlungsmittel lässt die

Zeit nicht mehr allzu fern erscheinen, in welcher das Kunsteis das Natureis für manche Zwecke verdrängen wird, und es ist somit Aussicht vorhanden, dass wir den Gefahren, welche der Genuss verunreinigten Eises hervorzubringen vermag, über kurz oder lang auf diese Weise enthoben sein werden.

## Ueber die Beschaffenheit der Chininharne.

Von Dr. A. Bornträger in Marburg.

Ueber die Linksdrehung des Urines nach Chinineinnahme habe ich zwar keine Angaben gefunden, doch liess sich die Möglichkeit des Auftretens einer solchen annehmen, da es bekannt ist, dass Chinin in den Harn übergeht. Ich fand den 12 Stunden nach Einnahme von 0,5 g. Chinin. sulfuric.<sup>1</sup> gelassenen Harn eines Fieberkranken 0,4 nach links drehend bei einem spec. Gew. von 1,004. Ein anderes Individuum hatte am Morgen des 4. Juni 1 g., am Abend des 5. Juni 0,5 g. und am Morgen des 6. Juni wieder 1 g. Chinin. sulfuric. erhalten. Der einige Stunden nach Einnahme der letzten Dosis excernirte Harn rotirte 0,3 nach links, sein Volum betrug 450 C.C., sein spec. Gew. 1,016.

Stärkere Rotationen habe ich bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Chininharmon niemals beobachtet, was leicht erklärlich war, da eine kaltgesättigte Lösung von dem schwefelsauren Chinin, wie es eingenommen wird, nur die Drehung — 0,55 zeigte.<sup>2</sup> In vielen Fällen waren die Drehungen weit geringer, häufig fehlten sie gänzlich; so rotirte von einigen 12 Stunden nach Einnahme von je 1 g. Chin. sulfur. gelassenen Harnen der eine — 0,25, der andere — 0,20, andere waren optisch inactiv. Ich bemerke, dass die Verschiedenheiten bei den zuletzt erwähnten Harnen nicht auf erhebliche Differenzen in der Concentration zurückzuführen waren, denn die Urine waren alle von mittlerer Dichte.

1) Das Medicament wurde in Capsules dargereicht.

2) Die Rotationen beziehen sich auf das Soleil-Ventzke'sche Diabeter, welches bei 0,1 Meter langer Röhre direct Procente Traubenzucker angiebt.

Ich bemerke, dass die untersuchten Harne alle eiweissfrei waren und dass die betreffenden Individuen, von denen dieselben herstammten, keine sonstigen Arzneistoffe erhalten hatten.

Nach Reynoso<sup>1</sup> soll das Einnehmen von Chininpräparaten das Reductionsvermögen des Harnes steigern, eine Angabe, die Uhle eodem loco nicht bestätigen konnte. Ich habe wiederholt Harne von Fieberkranken untersucht, welche Chinin. sulfuric. eingenommen hatten, und zwar sowohl nach der Prüfungsmethode von Trommer, als auch nach der von Seegen<sup>2</sup> angegebenen. Die beiden oben angegebenen stärkst rotirenden Urine ergaben vor und nach Entfärbung durch Thierkohle nur eine schwache Farbenreaction, die Waschwässer reducirten nicht mehr. Ebenso verhielt sich eine grössere Anzahl anderer Fieberharne nach Chiningenuss, während zwei derartige Excrete etwas stärker reducirten, indem dieselben direct und auch nach der Entfärbung mit Kohle bei längerem Stehen nach dem Kochen Spuren von Kupferoxydulhydrat absetzten; das erste Waschwasser der verwendeten Kohle ergab noch eine schwache Farbenreaction, die späteren nicht mehr. Da solche Reactionen häufig mit Fieberharnen erhalten werden, so wäre es gewagt, dieselben in unseren Fällen auf Rechnung der Chinineinfuhr setzen zu wollen.

## Ueber den Uebergang des Morphioms in den Harn.

Von Dr. A. Bornträger in Marburg.

Dragendorff hat die Ansicht ausgesprochen, dass ein negatives Resultat bei der Untersuchung von Harnen nach Morphiungenuss auf dieses Alkaloid in den meisten Fällen auf eine verfehlte Abscheidungsmethode zurückzuführen sei. Im Gegensatze hierzu fand E. Vogt<sup>3</sup> bei der Untersuchung der 24stündigen Quanta der Harne eines alten Mannes, der täglich grosse Mengen Mph. zu sich nahm, das Alkaloid nach der Methode von Otto und Dragendorff nicht wieder, dagegen waren die Fäces morphiuhaltig. Nach Vogt dürften somit stets bei supponirten Vergif-

1) Vide Gmelin, Handb. d. Chemie. 1858. Bd. 8. p. 388.

2) Seegen, Diabetes mellitus. 1875; siehe auch Neubauer, Harnanalyse. 1876.

3) Archiv für Pharmacie. Bd. 207. p. 23.

tungsfällen durch Morphinum die Fäces mit zu berücksichtigen sein und andererseits auch manchmal bei anhaltendem Genuss ein Auftreten von Morphinum im Harn nicht stattfinden.

Auch mir gelang häufig nicht der Nachweis des Morphiums in einem Viertel der 24 stündigen Harnmenge von Personen bei continuirlichen subcutanen Gebrauche desselben in grossen Dosen (0,5 — 1 g. pro Tag). Andererseits gelang es mir wieder in Urinen von Individuen, die weit geringere Mengen Morphinum regelmässig subcutan brauchten, dieses mit aller Schärfe zu erkennen, ferner konnte ich regelmässig 0,05 und 0,02 g. Morph. hydrochloric., die 250 C. C. normalen Harnes zugesetzt wurden, wieder erkennen. Auch ich habe mich der oben genannten Methode zur Prüfung auf das Alkaloid bedient. Zur schliesslichen Erkennung desselben benutzte ich, ebenso wie Vogt, das Fröhde'sche Reagens. Es kann somit unsere Untersuchungen nicht der Vorwurf treffen, dass bei denselben eine ungenügende Methode zur Erkennung und Nachweisung des Morphiums angewendet worden sei.

---

## B. Monatsbericht.

---

### Verhalten der Infusorienerde gegen Farbstoffe. —

Es ist eine alte Streitfrage, ob die Aufnahme der Farben von Seiten der thierischen und pflanzlichen Gewebsfasern auf einem chemischen oder physikalischen Vorgange beruht. G. Engel (Bulletin de Mulhouse) ist der Ansicht, dass die physikalischen Eigenschaften der Gewebsfasern für das Färben derselben von viel grösserer Wichtigkeit als die chemischen, vielleicht sogar die allein den Ausschlag gebenden sind und hat zur Unterstützung dieser Annahme die Infusorienerde nach den verschiedensten Färbeverfahren der Wolle und Baumwolle behandelt.

Nach der früher allgemeinen Ansicht hielt man die Infusorienerde für ein Produkt thierischen Ursprungs, neuere Forschungen machen es jedoch wahrscheinlich, dass sie dem Pflanzenreiche entstammt; an ihrer bekannten chemischen Zusammensetzung wird dadurch natürlich nichts geändert. Die häufigste Form, welche man in der Infusorienerde unter dem Mikroskop beobachtet, ist eine aus einer bald grösseren, bald kleineren Reihe von Ringen zusammengesetzte Röhre mit einem durchlaufenden inneren leeren Kanal.

Die einzelnen Ringe lassen sich sehr leicht durch Kochen in einem schwach angesäuerten Wasser von einander trennen. Diese Form ist so vorherrschend, dass die in dieser Erde in anderer Gestalt vorkommende Kieselsäure ohne Bedeutung ist.

Engel hat nun, wie schon erwähnt, die Infusorienerde den mannichfaltigsten Färbverfahren unterworfen und das Verhalten derselben beim Färben mit dem der Baumwolle und Wolle völlig übereinstimmend gefunden. Er kommt zu dem Schluss, dass diese (Infusorienerde) — Kieselsäure, deren träges chemisches Verhalten gegenüber den Farbstoffen ausser Zweifel ist, nur durch ihre physikalische Eigenschaft, durch den freien Kanal in der Mitte der die Röhren zusammensetzenden Ringe, also nur durch die Haarröhrchenanziehung geeignet ist, Farbstoffe und Beizen in sich aufzunehmen, entsprechend der Wolle und Baumwolle, und schliesst daraus wieder zurück auf diese beiden Gewebfasern, dass auch ihre Färberei weniger auf einem chemischen Vorgange beruhe, dass sie vielmehr überwiegend, wenn nicht ausschliesslich, durch den Bau dieser beiden Fasern und durch deren physikalische Eigenschaften bedingt sei. (*Dingler's Journal*, Bd. 235. Heft 2.) G. H.

**Grimault's „Indische Cigaretten aus Cannabis Indica“**  
sollen nach der Versicherung des Fabrikanten einzig und allein von indischem Hanfkraut gefertigt sein und in ihrer Zusammensetzung — ausser einer schwachen Beize mit Salpeter — keine weiteren Zusätze, namentlich keine giftigen oder irgend wie gefährlichen Substanzen enthalten. Dr. H. Braun in Wien fand Veranlassung, die bezeichneten Cigaretten einer genauen Untersuchung zu unterziehen und fand, dass dieselben fast ausschliesslich aus Fol. Belladonnae bestehen und von Cannabis indica nur spärliche Fragmente enthalten. (*Zeitschr. des österr. Apoth.-Ver.*, 1880. No. 11.) G. H.

**Zur Herstellung einer vorzüglichen Glycerin-Gelatine**  
für den Einschluss mikroskopischer botanischer Präparate giebt Dr. E. Kayser im botan. Centralblatt folgende Vorschrift: Man weiche 1 Theil feinsten französischen Gelatine in 6 Theilen destillirten Wassers circa 2 Stunden lang, setzt darauf 7 Theile chemisch reinen Glycerins hinzu und giebt auf je 100 g. der Mischung 1 g. concentrirte Carbonsäure. Jetzt wird das Gemisch 10 — 15 Minuten lang unter beständigem Umrühren erwärmt, bis alle Flocken, welche sich beim Zusatz der Carbonsäure gebildet haben, verschwunden sind. Schliesslich filtrirt man die Lösung noch warm durch Glaswolle, welche man zuvor in destillirtem Wasser ausgewaschen und noch nass in den Trichter gelegt hat. — Die auf diese Weise erhaltene Glycerin-Gelatine wird in erkaltetem Zustande wie Canadabalsam benutzt. (*Pharm. Centralhalle*, 1880, No. 26.) G. H.



**Schnelle Erkennung eines Wassergehaltes in Alkohol und Aether.** — Wenn man nach C. Mann eine wässrige Lösung von 2 Theilen Citronensäure mit 1 Theil Molybdänsäure vermischt und in einer Porzellanschale bis zum beginnenden Schmelzen eindampft, so giebt die entstandene dunkelblaue Masse, mit 30 — 40 Theilen warmen Wassers extrahirt, ein schwach gelbbraun gefärbtes Filtrat einer citronensauren Molybdänverbindung, welche die auffallende Eigenschaft besitzt, im wasserfreien Zustande dunkelblau, im hydratischen Zustande aber fast farblos zu erscheinen.

Tränkt man mit einer solchen Molybdänlösung Streifen von Filtrirpapier und trocknet dieselben bei 100° C., so tritt die blaue Färbung wieder mit grosser Intensität hervor und die Papiere, gut vor Luft und Licht geschützt, behalten ihre Farbe ziemlich lange. Bringt man nun so präparirtes Papier in reines Wasser, so verschwindet die blaue Farbe, das Papier wird wieder weiss und das Wasser erscheint farblos wie zuvor. Der Eintritt dieser interessanten Erscheinung ist aber nicht ganz unabhängig von der Temperatur des Wassers; bei 50° C. entfärbt dasselbe sofort, bei 18 — 20° C. in 2 — 3 und bei 10° C. in 5 — 8 Sekunden.

Dieses „Reagens auf Wasser“ verhält sich ganz indifferent gegen Aceten, Aldehyd, Methylalkohol, so wie Gemenge von Amyl- und Aethylalkohol. In Weingeist getaucht, verschwindet die blaue Farbe um so schneller, je grösser der Wassergehalt desselben; Erwärmen beschleunigt die Wirkung. Absoluter Alkohol und völlig wasserfreier Aether verändern die blaue Farbe des Papiers nicht im Geringsten, so dass das Papier wohl geeignet erscheint, zur Prüfung eines etwaigen Wassergehaltes im Aether zu dienen. (*Chemiker-Zeitung*, 1880, März.) G. H.

**Verwendung des Broms zur Analyse der Sulfide.** — E. Reichardt weist wiederholt auf die grosse Brauchbarkeit des Broms in der qualitativen und quantitativen Analyse hin.

Brom oxydirt Schwefel und Sulfide so rasch, dass man in wenigen Augenblicken mit Lösungen etc. fertig ist, wozu man sonst viel Zeit und Material braucht. Kupferkies und Fahlerz lösen sich in kürzester Zeit, Schwefelkies ist etwas widerstandsfähiger und verlangt feinste Zertheilung des Materials und längere Einwirkung von überschüssigem Brom.

Die Verwendung des Broms bei Schwefel und den Kiesen hat an und für sich einen wesentlichen Vorthail in der Beschaffenheit des Broms selbst. Wird der zu lösende Stoff in einem Kochfläschchen mit wenig Wasser überschüttet, hierauf Brom zugegeben, so gelangt dasselbe vermöge seiner Schwere zu der am Boden lagernden Substanz und kommt damit in unmittelbare Berührung. Meist tritt dann von selbst Erwärmung ein und verläuft die Bromirung

glatt bis zur Lösung. Da Brom einwerthig ist und ein hohes Aequivalentgewicht hat, so bedarf man ziemlich viel davon, beispielsweise zu 1 Theil Schwefel die 15fache Menge. Das ist auch wohl die Ursache der Scheu vor der Anwendung des Broms. Bei öfterem Gebrauche erlangt man jedoch leicht eine gewisse Gewandtheit in der Handhabung desselben und die geringe Belästigung durch die Dämpfe des Broms will nichts bedeuten gegenüber den Vortheilen bei der Lösung.

Bromwasser eignet sich ganz vorzüglich zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs und zur Lösung der gefällten Sulfide bei der qualitativen oder quantitativen Analyse. Frisch gefällte Schwefelmetalle, wie man sie bei der gewöhnlichen qualitativen Analyse erhält, werden fast augenblicklich durch Bromwasser gelöst, auch  $\text{HgS}$ ,  $\text{As}^2\text{S}^3$ ,  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  u. s. w.; die Lösung geht so rasch, dass man das Bromwasser nur auf das Filter aufzuspritzen braucht; ein Uebermaass von Brom verräth sich leicht durch die Färbung und kann durch gelindes Erwärmen der Lösung sofort beseitigt werden. Erwägt man, welche Mengen von starken Säuren man gebraucht oder zu nehmen gewöhnt ist zur Oxydation der Sulfide, wie lästig ein Uebermaass dieser Säuren wird oder wie unangenehm die Verpuffung mit Salpeter ist, so ist im Vergleich damit die Lösung durch Bromwasser eine sehr leichte Arbeit. Empfiehlt sich somit das Bromwasser als ausgezeichnetes Lösungsmittel der Sulfide bei der qualitativen Analyse, so ist es nicht minder empfehlenswerth bei quantitativen Bestimmungen. Hat man beispielsweise Schwefelarsen im Gemenge mit noch so viel Schwefel und lässt über ein solches Gemisch Bromwasser filtriren, so enthält das Filtrat alles Arsen als Arsensäure, und kann dieselbe nach Uebersättigen mit Ammoniak sofort mit Magnesiamischung bestimmt werden. Mengen von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Millig. werden mit grösster Genauigkeit dem Schwefelniederschlage entzogen und können quantitativ ermittelt werden, während die Reaction noch bei  $\frac{1}{10}$  Millig. ganz zweifellos eintritt.

Schwefelwasserstoff giebt mit Bromwasser Schwefelsäure und eben so verhalten sich die unterschwefligsauren Salze.

Um die Anwendung des Bromwassers zu erleichtern, empfiehlt Verf. eine besondere Bromspritzenflasche, deren beide Röhren mit Glashähnen versehen sind. Schliesst man nach dem Gebrauche zuerst den vor dem Munde befindlichen Glashahn, so kann man ohne jede Belästigung Bromwasser übertragen. (*Corresp.-Blatt analyt. Chem.*, 1880. No. 12.) G. H.

**Ueber eine Verunreinigung des Platinchlorids.** — Durch das Auftreten von abnormen Erscheinungen bei der Bestimmung des Kalis als Platindoppelsalz aufmerksam gemacht, fand sich Prof. Dr. W. Gintl veranlasst, eine genaue Untersuchung des aus einer

Fabrik bezogenen Platinchlorids vorzunehmen, die das interessante Resultat ergab, dass das fragliche Platinchlorid einen mehr als 3 Procent betragenden Gehalt an Goldchlorid aufwies. Die Gegenwart dieser Verunreinigung, die übrigens auch in aus anderen Quellen stammenden Platinchlorid constatirt wurde, stört wie begreiflich bei Kali- und Ammoniakbestimmungen in erheblicher Weise, insofern bei Anwendung von Aether-Alkohol sehr leicht ein Theil des Goldchlorids zu metallischem Golde reducirt wird, was sich dem zu wägenden Niederschlage beimengt und sein Gewicht in nennenswerther Weise alterirt. Um solches, offenbar durch Auflösen von mit Gold gelötheten Platinabfällen erzeugtes Platinchlorid zu reinigen, benutzt Verf. ein schon früher von ihm zur Trennung des Goldes vom Kupfer bewährt gefundenes Verfahren, welches darin besteht, dass man die concentrirte Platinchloridlösung wiederholt mit Aether ausschüttelt, welcher das vorhandene Goldchlorid fast vollständig auflöst, während er nur relativ wenig von Platinchlorid löst. Durch nochmalige Verdunstung der mit Aether ausgeschüttelten Lösung und Erwärmung der von Spuren ausgeschiedenen metallischen Goldes durch Filtration befreiten Lösung mit etwas Chlorwasser erhält man ein Präparat, das nunmehr für die Ausführung von quantitativen Bestimmungen völlig genügt. (*Boettg. polytechn. Notizblatt*, 1880. No. 11.) G. H.

**Verfälschtes *Natrum phosphoricum*.** — J. Martenson erhielt aus einer Moskauer Fabrik ein *Natrum phosphoricum*, was ein sehr sauber krystallisirtes Salz darstellte, aber durch sein sehr leichtes Verwitterungsvermögen und seine rasche Auflöslichkeit in Wasser auffiel. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, dass dasselbe mit Glaubersalz versetzt war, und zwar enthielt es davon die ansehnliche Menge von 70 Procent. (*Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1880. No. 10.) G. H.

**Zur Trinkwasseruntersuchung.** — De Chaumont de Netley macht aufmerksam, dass die Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Stoffe als Ammoniak, Ammoniakalbuminoid nicht maassgebend sein kann, ein Trinkwasser schädlich oder unschädlich zu erklären.

Es müssen vielmehr an Ort und Stelle die Natur und die Bildung dieser organischen Stoffe festgestellt werden, weil die thierischen Ursprungs selbst in kleinen Mengen sehr schädlich, die vegetabilischen Ursprungs selbst in grösserer Menge ganz unschädlich für die Gesundheit sind. So können Wässer, welche Torfboden durchsickern, bis 0,3 Millig. Ammoniakalbuminoid enthalten, ohne dass sie schädlich sind.

Animalische Stoffe charakterisirt freies Ammoniak oder der Stickstoff der Ammoniaksalze, und darf dieser Ammoniakgehalt

nicht 0,00002 g. per Liter übersteigen. Der Ammoniakgehalt der mit Vegetabilien beschmutzten Wasser ist oft Null, während die Menge des Ammoniakalbuminoid oft 0,28 Millig. ist. Ebenso zeigt die Gegenwart von Nitriten, Nitraten, Chlorüre gewöhnlich thierischen Ursprung an.

Demnach muss:

Ein Wasser, welches neben freiem Ammoniak noch Ammoniakalbuminoid und eine kleine Menge Chlor enthält, wahrscheinlich durch Abflussgase verunreinigt sein.

Ein Wasser, welches freies Ammoniak mit viel Ammoniakalbuminoid und viel Chlor enthält, ist durch Canalwasser verunreinigt.

Ein Wasser, welches freies Ammoniak neben sehr geringer Menge Ammoniakalbuminoid und grosser Menge Chlor enthält, ist durch Urin verunreinigt.

Ein Wasser, welches freies Ammoniak, aber kein Ammoniakalbuminoid und Chlor enthält, ist durch vegetabilische, vielleicht morastische Stoffe verunreinigt worden. (*Répertoire de Pharmacie*. No. 3. 1880. pag. 109.) Bl.

**Kleine Mengen Morphinum nachzuweisen.** — Die von fremden Stoffen befreite Morphinumlösung wird nach Jorissen eingedampft, der Rückstand im Wasserbad mit einigen Tropfen concentr. Schwefelsäure erhitzt. Ein sehr kleines Ferrosulfatkry stall wird zugesetzt, mit einem Glasstab zerdrückt und weiter erwärmt.

Diese schwefelsaure Morphinumlösung lässt man alsdann tropfenweise in ein sehr weisses Porzellanschälchen fallen, welches 2—3 C. C. concentr. Ammoniak enthält. Da wo die Berührung der beiden Flüssigkeiten am Boden stattfindet, wird eine rothe Färbung entstehen, welche an den Rändern ins Violette übergeht, um später in der Ammoniakschicht eine rein blaue Färbung hervorzurufen. Werden die beiden Flüssigkeiten durch Schütteln vereinigt, so widersteht die blaue Färbung allein, so dass man bei sehr geringer Morphinmenge auch nur eine sehr schwach blaue Färbung wahrnimmt. Durch diese Reaction soll noch 0,0006 g. Morphin nachgewiesen werden können. Wirkt conc. Schwefelsäure auf Morphin bei 190—200° ein, so erhält man eine undurchsichtige Flüssigkeit von schwarzgrünlichem Ansehen.

Wird diese durch Schwefelsäure bewirkte Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen concentr. Schwefelsäure gelöst, d. h. das Alkaloid und die Lösung in einem Reagensrohr im Oelbad bei einer Temperatur von 190—200° erhitzt, bis die Masse undurchsichtig geworden und eine schwarzgrünliche Farbe angenommen hat, so entsteht sofort eine bläuliche Färbung, wenn dieselbe tropfenweise in 10 C. C.

destillirtes Wasser fällt. Wird ein Theil dieser bläulichen Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so tritt eine purpurrothe Färbung ein, während mit Chloroform geschüttelt eine prächtige blaue gefärbte Schicht eintritt.

0,0004 g. Morphin soll diese Reaction noch sehr deutlich gegeben haben. Ist noch weniger Morphin vorhanden, so nimmt das Chloroform nur eine grünliche Färbung an.

Codein bewirkt dieselben Färbungen, andere Alkaloide geben diese nicht. (*Répertoire de pharmacie. No. 4. 1880.*) *Bl.*

**Ueber die physiologische Einwirkung der Salicylsäure auf die Respiration** sagt Ch. Livon: dieselbe erschien so verwickelt, dass man bei aufmerksamem Studium sich nicht mehr wundere, wenn einerseits eine Verlangsamung und andererseits eine Beschleunigung der Athmungsbewegungen von ihr behauptet wird. Nach des Verf. Beobachtungen rührt dies von der Verschiedenheit der angewandten Dosen und von den verschiedenen Perioden der angestellten Beobachtungen her. So bewirkt z. B. die Injection von 8 g. Natriumsalicylat in die Vene eines 16 ko. schweren Hundes zunächst eine Verlangsamung, sodann jedoch eine Beschleunigung der Athmungsbewegungen, oft bis zu 150 in der Minute. Dieser Vermehrung folgt hernach eine Verminderung, welche dem durch Stillstehen der Respiration eintretenden Tode vorhergeht. Verlangsamung allein zeigt sich bei schwachen Dosen. So fanden sich bei einem Meerschweinchen mit 80 Athemzügen in der Minute deren nur noch 68, einige Zeit nachdem ihm 0,02 Natriumsalicylat injicirt worden waren. Diese Einwirkungen machen sich nicht weniger bemerklich bei der ausgeathmeten Kohlensäure. Von dem Verf. angestellte Versuche ergaben demselben die in folgender Aufstellung beinotirten Zahlen, als die in einer Stunde ausgeathmete Kohlensäure, berechnet auf 1 ko. Gewicht des betreffenden Versuchstieres:

Ein Meerschweinchen gab normal . . . . .	= 0,603 gr.
Dasselbe unter d. Einflusse v. 0,025 Natriumsalicylat	= 0,338 -
- - - - - 0,25 - - -	= 1,137 -
- - - - - 0,50 - - -	= 1,317 -
Eine Taube gab normal . . . . .	= 1,111 -
Dieselbe u. d. Einflusse von 0,25 Natriumsalicylat .	= 1,923 -
Ein Frosch gab normal . . . . .	= 0,095 -
Derselbe u. d. Einflusse von 0,05 Natriumsalicylat .	= 0,225 -

Verf. hält folgende Erklärung hiervon als die einfachste: Bei der anfänglichen Verminderung der Respirationsbewegungen zeigt die Salicylsäure die Eigenschaft, die Reflex-Eigenthümlichkeiten der grauen Substanz des verlängerten Rückenmarkes zu mässigen. Sodann bringt unter dem Einflusse erhöhter Dosen, die Substanz in der Flüssigkeit des Rückenmarkes sich anhäufend, eine Erregung der Lungen- und Magennerv-Wurzeln und hierdurch die Beschleu-

nigung hervor. Die Erregung jedoch, sich immer mehr steigend, zögert nicht, dann die Verlangsamung und bald den Stillstand der Respiration herbeizuführen. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome I. pag. 327.*) C. Kr.

**Ueber die Ansteckungskrankheiten und insbesondere über die Hühner-Cholera** hat Pasteur der Academie eine interessante Mittheilung gemacht, welche besonders hervorhebt, dass es genügen dürfte: Masern, Scharlach, Blattern, Syphilis, Rotz, Brand, gelbes Fieber, Typhus und Rinder-Pest anzuführen, um durch diese keineswegs vollständige Liste hierhergehöriger Landplagen einen Begriff von der Wichtigkeit des behandelten Gegenstandes zu geben.

Durch seit 23 Jahren fortgesetzte Versuche sei es ihm gelungen, das Ungenauere der bekannten Liebig'schen Ansicht über die Natur der Fermente darzulegen, und habe er dies besonders dadurch erreicht, dass er die Cultur der mikroskopischen Organismen betrieb, frei von allen heterogenen Materien, todt wie lebenden, die sie meist begleiten. Durch Anwendung dieser Methode finden die schwierigsten Fragen leicht und bestimmt ihre Lösung. Den Ausspruch Liebig's, dass die Fermente organische stickstoffhaltige Materien seien, wie Fibrin, Albumin, Casein etc. im Zustande der Zerlegung, welchen sie durch den Contact mit der Luft erfahren, hält er dadurch für widerlegt, dass er künstliche Medien aus reinem Wasser mit den zum Leben nöthigen mineralischen Stoffen, gährungsfähigen Körpern und den Keimen der Fermente derselben zusammensetzte.

Unter diesen Bedingungen vollzogen sich die Gährungen so rasch und rein, wie in der Natur nicht immer. Jede eiweisshaltige Materie war entfernt und erschien das Ferment wie ein lebendes Wesen, welches dem gährungsfähigen Körper allen Kohlenstoff seiner auf einander folgenden Generationen entnimmt, sowie dem mineralischen Mittel den Stickstoff, Phosphor, Kalium, Magnesium, Elemente, deren Assimilation eine der unerlässlichen Bedingungen der Bildung aller grosser wie kleiner Wesen ist.

Die Gährungsvorgänge zeigen sich also als einfache Erscheinungen der Ernährung, bei welchen Luftzutritt nicht absolut nöthig ist. Die Anwendung dieser Lehre in der Pathologie zur Lösung der Frage: sind die Ansteckungsstoffe auch lebende Wesen, liess nicht lange auf sich warten. Dr. Davaine bemühte sich (1863), die Funktionen der Bakterien bei der Pest nachzuweisen, die er im Jahre 1850 bemerkt hatte. Dr. Chauveau (1868) suchte festzustellen, dass die Ansteckung durch feste Körperchen erfolge, welche früher schon in allen ansteckenden Krankheiten beobachtet worden wären; Dr. Klebs (1872) schrieb die von Wunden herrührenden Ansteckungskrankheiten mikroskopischen Organismen zu und

Dr. Koch (1876) erhielt durch das Verfahren der Culturen Keimkörperchen von Bacterien, welche der Verf. als diejenigen bezeichnete, welche er bereits (1865—1870) signalisirte.

Von der Mehrzahl der Ansteckungskrankheiten konnte bis jetzt der Giftstoff weder isolirt, noch in seiner Entwicklung lebend durch Culturversuche verfolgt werden. Eine besondere Eigenthümlichkeit bei diesen Krankheiten ist das Nichtvorkommen von Rückfällen, indem der Organismus wenigstens nicht binnen kurzer Zeit zum zweitenmale den Wirkungen der Masern, des Scharlachs, Typhus, der Pest, der Blattern, der Syphilis etc. unterworfen ist. —

Pasteur berichtet nun weiter über die Hühner-Cholera, eine öfters die Hühnerhöfe verheerende Krankheit. Das von derselben ergriffene Thier erscheint kraftlos, taumelnd, mit hängenden Flügeln, sich sträubendem Gefieder, einer unbesiegbaren Schläfrigkeit und endet nach stummem Todeskampfe so rasch, dass es in dieser Zeit seine Stellung oft nicht verändert und kaum einigemal während weniger Secunden die Flügel bewegt. Die Verheerungen in seinem Inneren erscheinen sehr beträchtlich. Sie werden von einem mikroskopischen Organismus erzeugt, dessen Vorhandensein zuerst von Moritz, einem Thierarzte im Elsass vermuthet, alsdann von Peroncito, einem Thierarzte in Turin, 1878 besser bezeichnet und endlich 1879 von Toussaint, Professor an der Thierarzneischule in Toulouse, wieder erkannt wurde. Letzterer bewies durch die Cultur des kleinen Organismus in neutralisirtem Harn, dass er der Urheber der Ansteckungskrankheit des Blutes war. Das beste Culturmedium, welches sich als bewundernswerth geeignet für das Leben dieses mikroskopischen Thierchens der Hühner-Cholera zeigt, ist der Muskelsaft der Hühner, neutralisirt mit Kaliumcarbonat und steril erhalten durch eine Temperatur über  $100^{\circ} = (110—115^{\circ})$ . Die Leichtigkeit der Vermehrung des mikroskopischen Organismus in diesem Culturmittel grenzt ans Wunderbare.

Wird dieses mikroskopische Ansteckungsthierchen der Hühner-Cholera Meerschweinchen eingepflanzt, so sterben diese nicht wie die Hühner, sondern es entsteht nur ein localer Angriff, welcher sich zu einem mehr oder minder voluminösen Geschwür ausbildet, dessen Eiter die mikroskopischen Thierchen beherbergt; die Flüssigkeit aus diesen Geschwüren vermag die Hühner zu tödten. Durch eine Aenderung in der Cultur des Ansteckungsstoffes gelang es Pasteur, dessen giftige Wirkung so weit zu mässigen, dass er die damit geimpften Hühner nicht mehr tödtete, sondern nur krank machte. Impft er nun eine gleiche Anzahl Hühner mit einem starken Stoffe, so sterben sie, während dieselbe Zahl, mit schwächerem Stoffe geimpft wohl krank wird, aber nicht stirbt. Lassen wir diese sich wieder erholen, sowie vollständig ausheilen und impfen sie nun mit dem starken Stoffe, so wird er sie diesmal nicht tödten, da die Krankheit, dem Charakter der Ansteckungskrankheiten entsprechend,

nicht rückfällig wird und also auf diese Weise vor sich selbst schützt. Die Hühner-Cholera giebt uns so das Beispiel eines durch Impfen bewirkten Schutzes. Es ist dies zwar ähnlich, wie wir es beim Impfen der Blattern sehen, doch finden wir hier das bemerkenswerthe Neue, dass wir bei der Hühner-Cholera einen Ansteckungskörper vor uns haben, dessen giftiges Agens ein mikroskopischer Parasit, ein lebendes, ausser den thierischen Geweben cultivirbares Wesen ist. Das einmalige Impfen verhindert nicht absolut einen Rückfall der Krankheit, eine Wiederholung desselben genügt jedoch zur Sicherung.

Als Folgerungen dieser mitgetheilten Thatsachen spricht Pasteur die Hoffnung aus, dass es gelingen möge, künstliche Culturen sämtlicher Ansteckungsstoffe anlegen zu können und so die Impfstoffe für alle Ansteckungskrankheiten zu erlangen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome I. pag. 310 und 400.*)

C. Kr.

**Verwendung von Natriumcarbonat statt Kampher beim Auflegen von Blasenpflaster.** — Dannecey empfiehlt sehr, hierbei den Kampher durch Natriumbicarbonat oder trocknes Natriumcarbonat zu ersetzen, da es erwiesen ist, dass Kampher den Kranken nicht vor den üblen Folgen von absorbirtem Cantharidin schützt. Das frischgestrichene Blasenpflaster wird mit einer Mischung von gleichen Theilen Natriumcarbonat und gröblich gepulverten Canthariden bestreut und kräftig mit dem Ballen der Hand aufgedrückt, damit das Pulver am Pflaster haften bleibt. Der Verf. hat seit mehreren Jahren dieses Verfahren ausschliesslich angewendet und gefunden, dass nicht allein dadurch die Uebelstände gehoben wurden, sondern dass überdiess die blasenziehende Wirkung eine beschleunigtere geworden ist. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome I. pag. 235.*)

C. Kr.

**Bereitung reiner Levulose.** — Ch. Girard fügt zu einer 10 procentigen Lösung von Saccharose für je 1 ko. Zucker 20 C. C. Salzsäure und erhitzt auf 60°. Die Invertirung erfolgt langsam und regelmässig, so dass 700 g. in 7 Liter Wasser gelöster Zucker bei einer Temperatur von 60° siebzehn Stunden dazu brauchen. Die Lösung, welche nun etwa 12% invertirten Zucker enthält, lässt man langsam erkalten und erniedrigt die Temperatur bis auf etwa — 5°. Sodann fügt man auf 10 g. Zucker 6 g. gelöschten, feingesiebten Kalk zu, mischt und agitirt kräftig, wobei die Temperatur von — 5° auf etwa + 2° steigen wird. Die teigige Mischung drückt man in Leinwand aus und trennt so das flüssige Kalkglucosat von dem festen Kalklevulosat. Letzteres wird in etwa 100 C. C. Wasser suspendirt, aufs neue ausgepresst und dies Verfahren drei oder viermal wiederholt, bis die abfliessende Flüssigkeit



keine rechtsdrehende Eigenschaft mehr zeigt. Der zurückbleibende Presskuchen, welcher aus Kalklevulosat und einem Ueberschusse von gelöschtem Kalke besteht, wird bis auf eine Kleinigkeit in Wasser suspendirt und mit Oxalsäure genau der Kalk des Levulosates neutralisirt. Sollte das Neutralisiren hierbei etwas überschritten sein, so hilft man sich mit der oben reservirten Kleinigkeit. Nun filtrirt man ab und erhält in einer kaum gelblich gefärbten Lösung die reine Levulose, welche man in ein grosses Glas füllt, damit in eine Kältemischung (aus Schnee und Salzsäure) taucht und oft kräftig agitirt. Scheint etwa  $\frac{1}{3}$  des Wassers zu Eis erstarrt zu sein, so presst man rasch davon ab und wiederholt dies, bis man schliesslich eine syrupartige sehr concentrirte Lösung erhält, welche im luftleeren Raume völlig ausgetrocknet, ganz reine und weisse Levulose hinterlässt. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 154.*) C. Kr.

**Künstliche Darstellung von krystallisirtem Eisenarseniat.** — A. Verneuil und L. Bourgeois behandelten Eisendraht mit einer concentrirten Lösung von Arsensäure in einer zugeschmolzenen Röhre, welche sie auf  $140 - 150^{\circ}$  erhitzen. Nach einigen Stunden bildete sich eine graue gelatinöse Masse, bestehend aus amorphem Eisenarseniat und feinkrystallisirter arseniger Säure. Durch fortgesetzte Einwirkung verschwand die Gallerte nach und nach, um sich zu Skorodit umzuformen, indem sich zu gleicher Zeit eine neue Menge Gelatine bildete, welche sich auch wieder umformte und dies so oft wiederholte, bis die Flüssigkeit zu dünn war, um das Eisen anzugreifen. Die besten Resultate gab eine Arsensäurelösung mit 50% Anhydrid. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich keine Gasentwicklung, die Lösung enthielt nur noch wenig Arsensäure, der Eisendraht war mit sehr schönen blaugrünen Krystallen von Skorodit =  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{As}^3\text{O}^5 + 4\text{H}^2\text{O}$  bedeckt, ebenso wie mit krystallisirter arseniger Säure. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 151.*) C. Kr.

**Phytolaccin.** — So nennt Claussen einen von ihm in den Samen von *Phytolacca decandra* aufgefundenen krystallisirbaren Körper. Man extrahirt mit Alkohol, destillirt ab, befreit den Rückstand mit Benzin von Fett, trocknet völlig aus und behandelt mit Aether (oder Chloroform). Beim Verdunsten desselben erhält man ein syrupsdickes Liquidum, in welchem zahlreiche, nadelförmige Krystalle schwimmen, die, von der Mutterlauge geschieden, durch Umkrystallisiren aus Alkohol in rein weissen Krystallhäufchen anschliessen.

Das Phytolaccin ist geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich. Das Verhalten zu den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln ergibt sich schon aus der Bereitung. Es ist neutral, ver-

dünnte Säuren, selbst concentrirte Essigsäure und Salzsäure haben keine Wirkung darauf. Conc. Schwefelsäure löst das Phytolaccin mit bräunlichgelber, beim Erhitzen dunkler werdender Farbe, mit heisser conc. Salpetersäure giebt es eine gelbe Lösung. Die geschmacklose alkoholische Lösung wird durch Wasser weiss gefällt. Beim Erhitzen schmilzt das Phytolaccin, färbt sich braun und verbrennt ohne Rückstand. Es enthält keinen Stickstoff. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 499. 1880. p. 566.*) Wp.

**Podophyllum peltatum.** — Man hat bisher angenommen, dass das Rhizom von Podophyllum peltatum Berberin und vielleicht auch noch ein zweites farbloses Alkaloid enthalte und dass von jenem eine gewisse Menge in das harzartige Präparat aus dem Rhizom, das sogenannte Podophyllin, übergehe. Maisch hat nachgewiesen, dass dies nicht der Fall ist, dass sich keine Spur Berberin darin findet und die früheren Nachweise des Alkaloids mit Mayers Reagens auf Täuschung beruhen. (*The Pharm. Journal and Transact. Third Ser. No. 502. 1880. p. 621.*) Wp.

**Florida-Wasser.** — Dieses in Amerika sehr beliebte Cosmetic. wird nach folgenden Vorschriften dargestellt.

I. Ol. bergamott. . . . .	4 Unzen.
- citri . . . . .	6 -
- lavandulae . . . . .	1 -
- caryophyll. ar. . . . .	6 Drachmen.
Alkohol . . . . .	3 $\frac{1}{3}$ Gallonen.
Wasser . . . . .	6 Pinten.

Das Wasser wird erst nach einiger Zeit den in Alkohol gelösten Oelen zugesetzt, und das ganze später filtrirt.

II. Ol. bergamott. . . . .	8 Unzen.
- neroli . . . . .	4 -
- lavandulae . . . . .	3 -
- caryophyll. ar. . . . .	1 $\frac{1}{2}$ -
- cinnamom. ceyl. . . . .	$\frac{1}{4}$ -
Tr. iridis . . . . .	$\frac{1}{2}$ Pinte.
- bals. peruv. . . . .	$\frac{1}{4}$ -
Alkohol . . . . .	4 Gallonen.
Wasser . . . . .	6 Pinten.

(*The pharmacist and chemist. No. 2. 1880. pag. 61.*) Bl.

**Carlsbader Sprudelsalz.** — E. Harnah hat das echte Sprudelsalz einer Analyse unterworfen und gefunden, dass dasselbe mit reinem käuflichen Glaubersalz gradezu identisch ist, indem es nur kleine Mengen von Soda und Kochsalz enthält. Das wasserfreie Sprudelsalz enthielt: Schwefelsaures Natron 99,33 %, kohlen- saures Natron 0,45 %, Kochsalz 0,076 %. Der feste Rückstand des Carls-

bader Wassers enthält aber nach Raysky Glaubersalz 46,6 %, Soda 10,8 %, Kochsalz 4,8 %. (*Berlin. klin. Wochenschrift. 1880. 1. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXI. pag. 231.*) C. Sch.

**Benzin und Benzol zu unterscheiden**, giebt Alf. Allen folgende charakteristische Eigenschaften an.

I. Petroleumspiritus, Benzin oder Benzin.

- 1) Enthält Heptan  $C^7H^{16}$  und seine Homologe.
- 2) Heptan enthält 84 % Kohlenstoff.
- 3) Brennt mit etwas rauchiger Flamme.
- 4) Fängt bei  $54 - 60^\circ C.$  zu kochen an.
- 5) Spec. Gew. von 0,69 — 0,72.
- 6) Riecht nach Petroleum.
- 7) Löst Jod auf, die Lösung brombeerenroth.
- 8) Pech wird wenig gelöst und selbst nach längerem Berühren tritt keine Färbung ein.
- 9) Kalt geschüttelt mit  $\frac{1}{3}$  seines Vol. geschmolzener Carbonsäure, bleibt letztere ungelöst.
- 10) 2 Vol. absol. Alkohol oder 4 — 5 Vol. Methylalkohol von 0,828 spec. Gew. lösen es dahingegen bei gewöhnlicher Temperatur auf.

II. Steinkohlentheernaphtha oder Benzol.

- 1) Enthält Benzin  $C^6H^6$  und seine Homologe.
- 2) Enthält 92,3 % Kohlenstoff.
- 3) Brennt mit sehr rauchender Flamme.
- 4) Kocht bei  $80^\circ C.$
- 5) Spec. Gew. 0,88.
- 6) Riecht nach Steinkohlentheer.
- 7) Löst Jod auf und hat diese Lösung eine Farbe wie Kaliumpermanganatlösung.
- 8) Pech wird sofort gelöst, die Lösung ist dunkelbraun.
- 9) Mit absoluter Carbonsäure ist es in allen Verhältnissen mischbar.
- 10) Mit absolutem Alkohol mischt es sich ebenfalls in allen Verhältnissen. Giebt mit gleicher Menge Methylalkohol von 0,828 spec. Gew. eine homogene Flüssigkeit.

(*New Remedies. 1880. p. 23. Pharmacist. No. 43.*) Bl.

**Rosmarinöl.** — Die Menge dieses Oeles hängt ab von dem Standort, wo Rosmarinus officinalis wächst. Das in der Nähe von Paris angebaute Kraut giebt 1,4 — 1,6 g. Oel p. ko., während das im südlichen Frankreich gewachsene 3 g. p. ko. giebt.

Frisch bereitet, ist dieses Oel farblos, durch längeres Aufbewahren wird es dunkel und dick. Mit 85 % Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es riecht stark nach Rosmarin, der Geschmack ist erhitzend, kampherartig. Sein spec. Gew. 0,885

bei 12°. Die Polarisationssebene dreht es nach links. Der Siedepunkt ist bei 150° C. und die Temperatur steigt allmählich bis zu 200°, welche es kurze Zeit behält und endlich bis zu 260° steigt. Durch fractionirte Destillation kann es in 3 Theile getrennt werden, welche kochen von 150°—180°, von 180°—210° und von 210°—260°, nämlich:

Ein Kohlenwasserstoff, lävogyre  $C^{16}H^{10}$  80 %.

Ein Borneokampher  $C^{10}H^{18}O$  4—5 %.

Ein Kampher  $C^{10}H^{16}O$  8 %.

(*New Remedies*. 1880. p. 23. *From Journ. de Pharm.* (4). 29. 508.) Bl.

**Gusseisen zu schützen**, bereite folgenden Firniss: 1 Thl. Graphit wird mit 4 Thln. Bleisulfat und 1 Thl. Zinksulfat fein zusammengerieben und mit 16 Thln. Leinölfirniss gekocht. Dieser Firniss auf Gusseisen getragen, wird von keinem Wetter abgewaschen. (*The druggists circular and chemical gazette*. 1880. p. 60.) Bl.

**Aquarium-Cement**. — Bleioxyd, feiner weisser Sand, pariser Gyps, von jedem 1 ko., feines pulverisirtes Harz  $\frac{1}{3}$  ko. werden innig zusammengemischt, mit gekochtem Leinöl zu einer Pasta zusammengestossen und Siccativ zugesetzt. Dieser Cement ist erst nach einigen Stunden Ruhe zu gebrauchen und kittet Behälter mit Salz- oder Süsswasser gefüllt. (*Ebendas*. p. 61.) Bl.

**Cement, um Leder und Metalle zu einigen**. — Das Metall ist mit heisser Gelatine abzuwaschen, das Leder in eine heisse Galläpfelinfusion zu tauchen und beide durch Druck in innige Berührung zu bringen. (*Ebendas*. p. 62.) Bl.

**Phosphorescirende Pulver**. — Einer Mischung von 100 Theilen Calciumcarbonat und -phosphat (erhalten durch Verbrennen von Muscheln, besonders der Tridama und Sepia) wird zugesetzt 100 Theile ungelöschter Kalk, 25 Thle. calcinirtes Salz und 25 bis 50% der ganzen Mischung Schwefel; Calcium-, Strontium-, Baryum-, Magnesium-, Aluminiumsulfid etc. dann als Farbstoff zugesetzt. Dieses Pulver beleuchtet Barometer, Compasse etc., und wird besonders phosphorescirend unter dem Einfluss eines electrischen Stromes. (*The druggists circular and chemical gazette*. No. 278. 1880. p. 49.) Bl.

**Wie wird Ferrocyankalium, innerlich genommen, fortgeschafft**, beantwortet Bruneau nach seinen Versuchen wie folgt:

1) Ferrocyankalium in schwachen Dosen genommen, 2—4 g., geht nur sehr langsam in den Urin über, so dass es durch Eisenchlorid nachgewiesen werden kann. Stärkere Gaben, 10 g., sind nach einigen Stunden in demselben nachzuweisen.

2) Durch den Speichel und durch Schweisse wird Ferrocyankalium nicht ausgeschieden, Urin schafft nur den 50. Theil fort, während fast das ganze Ferrocyankalium sich in den Excrementen vorfindet. (*Répertoire de Pharmacie. 1880. p. 70.*) *Bl.*

**Seifenspiritus als Vehikel, um einige Medikamente äusserlich vortheilhaft anzuwenden,** empfiehlt Ciresoli. Die Jodsalbe würde sich bereiten wie folgt: 120 g. KJ werden in 800 g. 95° Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, der Lösung 90 g. Seife, so fein als möglich geschnitten, zugesetzt. 12—15 Stunden macerirt, wird das Ganze im Wasserbade erwärmt, jedoch so, dass kein Alkohol sich verflüchtigt. Nachdem die Seife gelöst und die Mischung filtrirt ist, wird sie in Gläser abgefasst, welche sofort zu verschliessen sind.

Da Tinkturen, einer solchen Seifenlösung zugesetzt, die Dichtigkeit verändern und nach dem Erkalten kein Erstarren eintreten kann, so ist für diese ein Seifenspiritus, bereitet aus 116 g. Seife und 800 g. 95° Alkohol, zu verwenden. (*Répertoire de Pharmacie 1880. pag. 51. Rev. de thérapeutique. Médico-chirurgic.*) *Bl.*

**Neue Methode Extract. chinae calisayae zu bereiten.** — Patrouillard behandelt Königschinarinde mit 60° Alkohol, destillirt den Spiritus ab und lässt den Rückstand im Wasser unter beständigem Umrühren erkalten, so dass sich das Chinarothe an die Wände nicht absetzen kann. Auf ein Filter gesammelt, wird mit 10% HCl-haltigem Wasser wiederholt der Rückstand behandelt; die überschüssige Säure mit Natriumbicarbonat genau gesättigt und diese so neutralisirte Flüssigkeit mit dem Destillationsrückstand gemengt, bis zur Extractconsistenz abgedampft, giebt ein Extract, welches die Alkaloide enthält, welche gewöhnlich verloren gehen, nebst deren unlöslichen Chinarothe und zwar sind die Alkaloide in leicht lösliche Form gebracht. (*Répertoire de Pharmacie 1880. p. 50.*) *Bl.*

**Henné und seine Anwendung in Algier.** — Die Araber nennen Henné, al-hennah, einen Strauch der Familie Salicariaceae, *Lawsonia inermis* L., welcher schon sehr lange in Arabien bekannt ist und nach der Türkei, Egypten längs dem Mittelmeer-Gestade bis zum atlantischen Meer importirt wurde.

Die an der Sonne getrockneten Blätter dieses Strauches sind ein wichtiger Handelsartikel. In grobes Pulver verwandelt, mit

Wasser angerührt, geben sie nach einigen Stunden den Gegenständen, auf welche sie aufgetragen werden, eine rothgelbe Färbung, welche dem rothen Ocker ähnlich, aber lange Zeit widerstandsfähig ist. Sie dienen als Farbstoff den Arabern in vielen Fällen und finden in der Toilette, als Verschönerungsmittel, die mannigfaltigste Anwendung.

Die getrockneten Blätter sind ausserdem geruchlos, der Geschmack scharf und etwas aromatisch, so dass sie ausser dem Farbstoff ein flüchtiges Oel und Tannin enthalten.

Als Heilmittel werden sie direct zum Heilen von Wunden angewandt. (*Répertoire de Pharmacie*. 1880. p. 18.) Bl.

**Pikrotoxin** wird von Muriell gegen Nachtschweiss der Phthisiker empfohlen. Er giebt es in wässriger Lösung in Dosen von  $\frac{1}{96}$  Gran. Gegen Diarrhöe der Phthisiker wendet Yeo das Fluidextract der Cotorinde zu 5—8 Minims pro dosi an. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 487. 1879. p. 322.*) Wp.

**Vergleichende Studien über Ptyalin und Diastase** stellte Defresne an. Seine Versuche erklären die Meinungsverschiedenheit der Physiologen; während die einen behaupten, dass der Speichel im Magensaft zerstört wird, halten die anderen dessen Wirkung auf Stärke in dem Magen aufrecht. Nach Verf. haben alle Recht, denn einestheils wird der Speichel im reinen Magensaft paralysirt, andernteils schreitet die Zuckerbildung ebenso wie im Munde fort, wenn er auf gemischten Magensaft einwirkt, welcher nur organische Säure enthält.

Das Ptyalin wie das Pancreatin sind also ausgezeichnete Reagenzien, um den Unterschied anzugeben, welcher in dem natürlichen gemischten Magensaft und dem reinen Magensaft besteht. Dieser verdankt seine Säure der HCl, welche ohne Zweifel an Leucin gebunden ist, jener zusammengesetzten organischen Säuren, welche ebenfalls an stickstoffhaltige Stoffe gebunden sind.

Ptyalin und Diastase sind demnach keine identischen Körper in physiologischer Hinsicht; denn Ptyalin verzuckert Stärke im gemischten Magensaft eben so gut als im Munde, es wird nur einen Augenblick paralysirt im reinen Magensaft und es übt seine Wirkung wieder aus im Magensaft und im Zwölffingerdarm. Diastase oder Maltin wird unerlässlich zerstört in HCl-Lösungen, in reinem Magensaft und nachdem in gemischtem Magensaft übergegangen, wird es stark verändert, so dass, wenn es auch noch Stärke löst, diese doch nicht mehr in Zucker überführt. (*Répertoire de Pharmacie*. 1880. p. 76.) Bl.

**Färbung des Pfeffermünzöles durch Chloralhydrat.** — Dunin de Wasowicz wandte zur Feststellung der von C. Jehn angegebenen rothen Färbung verschiedene Pfeffermünzölsorten an.

- 1) Ol. menth. pip. gallic. ver.
- 2) - - - anglic. (Mitcham).
- 3) - - - american. opt.
- 4) - - - germanic. ver.
- 5) - - - aus der in Gallizien angebauten Pfeffermünze, selbst bereitet.

6) Ol. menth. pip. angl., alt und mit gleichen Theilen Alkohol vermischt.

7) Ol. menth. pip. americ., welches dick und stark gelb geworden war.

Das Chloralhydrat war chemisch rein, in fetten und flüchtigen Oelen löslich, ebenso in Aether, Alkohol und Wasser etc. Silbernitrat trübte die wässrige Lösung nicht.

Die Reactionen wurden mit gleichen Theilen Oel und Chloralhydrat gemacht. Das Resultat war folgendes:

Oel gab	nach 5 Minuten	nach einer Stunde	beim Erhitzen
No. 1	keine Färbung	hellviolett	schwachröthlich
- 2	do.	keine	keine
- 3	hellviolette Färbung	dunkelgrün	schmutziggrün
- 4	gelblichbraune Färb.	gelblichbraun	gelblichbraun
- 5	keine	keine	do.
- 6	do.	do.	keine
- 7	do.	röthlichbraun	schmutziggrün.

Die Färbungen waren dahingegen mit HClhaltigem Chloralhydrat wie folgt:

Oel gab	Sofort	nach einer Stunde	beim Erhitzen
No. 1	eine röthliche	eine violette	eine dunkelrothe Färb.
- 2	eine schwach-röthliche	eine roth-violette	eine hellrothe Färbung
- 3	eine rosa, nach 3 Min. eine braune	sehr dunkel-braune	eine sehr dunkelbraune Färbung
- 4	eine gelblich-braune	eine braune	eine braune Färbung
- 5	eine gelbliche	eine braungelbliche	do.
- 6	eine röthlich-violette	eine rothviolette	eine dunkelrothe Färbung
- 7	eine rosaroth	eine röthlichbraune	eine dunkelbraune Färbung

C. Jehn muss somit zu seinen Versuchen ein unreines Chloralhydrat angewandt haben. In diesem Falle giebt Anisöl ebenwohl eine violette Färbung. (*Répertoire de Pharmacie. 1880. p. 6.*)

*Bl.*

**Pepsin.** — Petit studirte die Umsetzung der stickstoffhaltigen Nährstoffe durch Pepsin. Die Haupteigenschaften der Peptone sind, weder gefällt zu werden durch Sättigen der sauren Lösungen, noch durch Zusatz von Salpetersäure, noch durch Ferrocyankalium nach Zusatz einer Säure. Sie sind selbst dann in Wasser löslich, wenn sie aus der wässrigen Lösung durch überschüssigen Alkohol gefällt sind.

Die Wirkung des Pepsins auf Milch ist fraglich, weil die Gerinnung derselben auf die Wirkung eines besondern Fermentes zurückzuführen sei.

Die Wirkung des Pepsins auf coagulirtes Eiweiss. Verf. fand, dass die Löslichkeit desselben in Flüssigkeiten, welche 0,15 % HCl enthielten, bei einer Temperatur von 50° am besten stattfindet. Säuren erleichtern im Allgemeinen die Wirkung der Pepsine, doch sind grosse Mengen, Weinsäure 10 g., Milchsäure 8—12 g. à Liter nöthig.

Da die Verdauung bei einer Temperatur von 40° stattfindet, so stellte Verf. auch in dieser Hinsicht Versuche an und fand, dass Milchsäure in einer Lösung von 0,2—0,3 % bei 40° sehr viel ungelöst lasse, während schon 0,1 % HCl in gleicher Zeit, bei gleicher Temperatur das ganze Eiweiss löste und umsetzte. Nach diesen Versuchen soll HCl die Säure des Magens sein.

5 g. geronnenes Eiweiss, erhalten durch Einsenken eines Eies in kochendes Wasser während  $\frac{1}{2}$  Stunde, müssen fein zerrieben in 25 g. einer Lösung (1,5 g. à Liter) HCl gelassen innerhalb 4—5 Stunden durch 0,10 Pepsin gelöst sein.

Auf Fibrin wirkt das Pepsin am besten bei einer Temperatur von 40—50° ein. HCl, 0,3 % befördert am leichtesten die Umsetzung. 2 % Milchsäurelösung wirkt 5 mal schwächer als 0,3 % HCl-Lösung.

Ein Pepsin, welches Verf. sich selbst darstellte, löste und setzte bei einer Temperatur von 50° innerhalb 12 Stunden 600 mal sein Gewicht Fibrin um in einer Flüssigkeit, welche 0,4 % HCl enthielt, und zwar:

1,200 mal sein Gewicht Fibrin in 1 Stunde.

2,400 do. do. in 1 - 10 Minuten.

4,800 do. do. in 1 - 15 do.

9,600 do. do. in 1 - 45 do.

19,200 do. do. in 2 - 10 do.

Milchsäure 1,6 % angewandt, setzte dagegen nur 100 mal Fibrin um und zwar wurden gelöst

1,200 mal sein Gewicht in 30 Minuten.

2,400 do. in 1 Stunde 15 Minuten.

4,800 do. in 1 - 30 -

9,600 do. in 4 -

19,200 do. in 5 -



Das Fibrin wurde vom Schafe gewonnen und war so lange ausgewaschen, dass es weiss war. (*Répertoire de Pharmacie. 1880.*)  
Bl.

**Ueber die Zersetzung löslicher Jodide in Gegenwart freier Säure** stellte Albert R. Leeds Untersuchungen an:

Angewandt wurden Lösungen von Jodiden und Säure von gradweise zunehmender Concentration, bis zu dem Punkte, bei welchem selbst bei genauestem Ausschluss jeder Spur von Luft Zersetzung eintrat. Die Reagentien befanden sich in einem Proberröhrchen, die Jodide in einem andern und sie wurden erst dann zu einander gebracht, wenn durch einen lange andauernden Strom von Kohlensäure aus beiden alle Luft ausgetrieben war.

I. 1 C.C. KJ (10 p.c.) + 5 C.C.  $H^2O$  und 1 C.C.  $H^2SO^4$  (chemisch äquivalent zu 1 C.C. KJ) + 5 C.C.  $H^2O$  kamen in Anwendung. Nach Austreibung der Luft standen die Lösungen 1 Stunde im diffusen Lichte,  $\frac{1}{2}$  Stunde in der Sonne unter einem langsamen Strome von Kohlensäure. Nach dem Abstellen wurde Stärke zugesetzt: es trat keine Färbung ein.

II. Dieselben Lösungen, aber statt zu  $\frac{1}{100}$  zu  $\frac{1}{20}$  verdünnt, ebenso wie bei I dem Lichte ausgesetzt. Vor dem Zusatz der Stärke war keine Farbenveränderung wahrnehmbar, aber nach demselben trat eine bräunlichrothe Färbung ein, im Aussehen ganz verschieden von der Verbindung des freien Jods mit Stärke.

III. 5 C.C. KJ (10 p.c.) +  $2\frac{1}{2}$  C.C.  $H^2O$ , also zu  $\frac{1}{10}$  verdünnt. Nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Stehen in directem Sonnenlichte in Contact gebracht, trat derselbe bräunlichrothe Niederschlag auf.

IV. Statt des Wassers kamen  $2\frac{1}{2}$  C.C. Stärkewasser in Anwendung mit derselben Menge Säure und Jodkalium wie vorher. Nach Austreibung der Luft wurden beide Röhren 1 Stunde dem diffusen,  $1\frac{1}{2}$  Stunde dem Sonnenlichte ausgesetzt. In den Röhren war keine Aenderung wahrzunehmen, erst beim Mischen entstand wieder der bräunlichrothe Niederschlag. Auf Zusatz von unterschwefligsaurem Natron verschwand die Farbe, ein Beweis, dass entweder Jod oder Jodsäure zugegen war. Beim Sammeln und Waschen des Niederschlags auf einem Filter wurde er blau und sah wie gewöhnliche Jodstärke aus.

V. Zu einem Schlussversuche wurden 10 g. KJ in 30 C.C. Stärkewasser gelöst. 20 C.C. dieser Lösung kamen in ein Röhren, 10 C.C. concentrirte  $H^2SO^4$  in das andere, und Beide mit Kohlensäure behandelt. Die Röhren standen im directen Sonnenlichte. Nach einigen Minuten zeigte sich in der ersten Röhre eine braune Färbung, und nach einigen Stunden hatte sich ein carminrother Niederschlag gebildet. Nach dem Stehen über Nacht war dieser rothe Niederschlag noch vorhanden, auf ihm aber lag

ein dunkler gefärbter. Durch beide Niederschläge wurde 6 Stunden lang im Sonnenlichte Kohlensäure geleitet, worauf sie verschwanden und nur die originale braune Farbe sichtbar war. Hier war also das Jodid und die Säure nicht mit einander gemischt. Als dies nun geschah, trat sofort Zersetzung ein, und viel Jod wurde frei.

Folgerungen: 1) In Abwesenheit von Luft und in Anwesenheit von Kohlensäure zersetzt sich eine saure Lösung von Jodkalium, wenn die Concentration etwa zwischen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{10}$  des Gewichts des angewandten Wassers steht.

2) Während dieser Versuche bildete sich eine Verbindung, die nach ihrem Verhalten zu Reagentien, namentlich durch ihr Blauwerden bei Aufnahme von Sauerstoff, wahrscheinlich als ein Stärkehjodid betrachtet werden kann. Die weitere Untersuchung dieses Körpers ist sehr schwierig wegen seiner leichten Veränderung in gewöhnliche Jodstärke bei Luftzutritt. (*The Druggist's Circular and chemical Gazette. August 1879.*) R.

**Ueber die Wirkung des Glycerins auf einige Metalloxyde** hielt Allen in der London school of Pharmacy Students' Association einen Vortrag.

Die Wirkung des Glycerins auf Metalloxyde oder Hydrate ist von zweierlei Art. Es hat erstens, namentlich in Gegenwart von Alkalien, eine lösende Wirkung, zweitens wirkt es in manchen Fällen reducirend. Ueber die Anwendung dieses Verhaltens zu analytischen Zwecken brachte das „Journal of the Chemical Society“ einen Artikel. Cadmium und Kupfer in Lösung können durch Zusatz einer Mischung von Aetznatron und Glycerin getrennt werden. Das Kupferhydrat wird niedergeschlagen, löst sich im Ueberschuss des Reagens wieder zu einer tiefblauen Flüssigkeit, während das Cadmiumhydrat ungelöst bleibt. In Gegenwart von hinreichendem Glycerin giebt Ammoniak keine permanente Fällung mit Lösungen von Eisen, Aluminium und Chrom. Während ein Ueberschuss von Kali mit Chromsalzen eine grüne Lösung giebt, entsteht bei einem Ueberschuss von Ammoniak und Glycerin eine violette Lösung.

Die reducirende Wirkung des Glycerins ist ersichtlich, wenn es mit einer geringen Menge Ammoniak mit einer Lösung von Silbernitrat zusammenkommt. Bei gelindem Erhitzen bildet das Silber einen spiegelgleichen Ueberzug auf der Gefäßwand, ähnlich wie es durch Tartrate geschieht. Bei der Aehnlichkeit ihrer Constitution haben Glycerin und Weinsäure in manchen Beziehungen vieles gemeinsam.

Die Wirkung des Glycerins auf die Peroxyde von Nickel und Cobalt hat zur Trennung dieser Metalle practische Anwendung

gefunden. Wird eine stark alkalische Lösung von chlorirtem oder bromirtem Natron einer Lösung von Nickel oder Cobalt zugesetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Nickel- oder Cobaltoxydhydrat. Wird nun, ohne die obenstehende Flüssigkeit zu entfernen, Glycerin zu dem Niederschlage gebracht, so wird das Nickeloxydhydrat ( $\text{Ni}^2\text{O}^3\text{H}^6\text{O}^3$ ) sofort zu grünem Nickeloxydulhydrat ( $\text{NiOH}^2\text{O}$ ) reducirt, während das Cobaltoxydhydrat keine solche Reduction erleidet. Um Nickel und Cobalt in gemischten Lösungen ihrer Salze zu trennen, wird bromirtes Natron zugesetzt, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Der schwarze Niederschlag wird gewaschen und dann behandelt mit einer Mischung von Ammoniak, Salmiaklösung und Glycerin. Das Ganze erwärmt und wieder filtrirt. Bleibt auf dem Filter noch ein schwarzer Niederschlag zurück, so ist dies Cobalt, während vorhandenes Nickel im Filtrat durch Schwefelammonium entdeckt wird. (*The Druggist's Circular and chemical Gazette. August 1879.*) R.

**Explosives Product aus Phosphorlösung in Schwefelkohlenstoff.** — Procter fand in seinem Laboratorium zwei Flaschen mit einer solchen, etwa 5 oder 6 Jahre alten Lösung, in welcher sich an den Seiten eine orangegelbe Substanz abgesetzt hatte. Es war früher berichtet worden, dass eine Flasche mit einem solchen Absatz beim Zerschlagen heftig explodirt habe. Procter machte den Versuch, indem er beide Flaschen an die Wand warf. Die Eine explodirte mit einer starken Flamme und weissem Rauche, die Andere gab nur einen Flammenblitz und einen Rauch, der mehr nach Phosphorwasserstoff als nach Phosphorsäure roch. Es hatte sich demnach eine neue, freiwillig entzündbare Verbindung gebildet, denn eine frische Lösung entzündet sich erst nach einigen Minuten, wenn der Schwefelkohlenstoff Zeit gehabt hat, sich zu verflüchtigen, und sie entzündet sich bei sehr niedriger Temperatur gar nicht. Aber hier bei der Explosion der alten Lösungen stand das Thermometer unter dem Gefrierpunkt, und die Entzündung erfolgte von selbst. Phosphorwasserstoff kann nur dadurch in der Lösung entstehen, wenn Feuchtigkeit hinein gelangt. Beim Arbeiten mit derartigen Lösungen ist Vorsicht sehr anzurathen. (*The Druggist's Circular and chemical Gazette. August 1879.*) R.

**Gegen das Erbrechen bei Cholera infantum** soll starker Kaffee, ohne Zucker oder Milch alle zehn Minuten theelöffelweise gegeben, wirksam sein. Esslöffelweise gegeben, soll er das Erbrechen erwachsener Cholerapatienten beseitigen. In allen Fällen wird dieses Mittel nichts schaden! (*The Druggist's Circular and chemical Gazette. August 1879.*) R.

**Zum Klären von Flüssigkeiten.** — Der „Moniteur des Produits Chimiques“ giebt folgendes Recept, um trübe Weine, Essige u. dgl. zu klären. Zugleich bleicht dieses Mittel alle gefärbten Flüssigkeiten, so dass die Anwendung von Knochenkohle ganz fortfallen kann. Eiweiss 300 Theile, neutrales weinsaures Kali 2 Theile, Alaun 5 Theile, Salmiak 700 Theile. Das Eiweiss darf natürlich nicht coagulirt sein. Vor der Anwendung wird etwas dieser Mischung in wenig Wasser gelöst und dann der zu klärenden Flüssigkeit zugesetzt. (*The Druggist's Circular and chemical Gazette. August 1879.*) R.

**Raiz de China de Mexico** ist in der mexicanischen Pharmacopöe officinell und soll von *Smilax rotundifolia* stammen. Maisch weist nach, dass die Species in den Vereinigten Staaten einheimisch sei und ein cylindrisches Rhizom habe, so dass die obige Angabe irrig ist. Die Raiz ist spindelförmig, etwa 39 Centimeter lang, hat oben 13 bis 17 Centimeter im Durchmesser, ist aussen röthlichbraun, innen etwas heller, fleischig und mit zahlreichen unregelmässigen Streifen von Holzfaser durchsetzt. Trocken ist sie fast geruchlos, riecht beim ersten Aufschneiden etwas obstähnlich und schmeckt stark adstringirend und etwas bitter. Es werden ihr diaphoretische und abführende Eigenschaften zugeschrieben, auch wird sie gegen Wassersucht angewandt. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. pag. 326.*) R.

**Die verschiedenen Cantharidenspecies** untersuchte Levi Fahnestock und kam zu folgenden Ergebnissen:

1) Alte *Myiobris Cichorii* giebt 1,25 Procent und frische *Cantharis vittata* 1,3 Procent Cantharidin.

2) Durch das Alter wird *Cantharis vesicatoria* zum Blasenziehen weniger geeignet. Ein Theil ihres Fettes wird in Schwefelkohlenstoff, Petroleumbenzin u. s. w. unlöslich, wodurch die Isolirung des Cantharidins erschwert wird.

3) Bei Behandlung mit Kalihydrat und Salzsäure wird eine grössere Ausbeute an Cantharidin erhalten, wahrscheinlich von der Zersetzung der Ammoniak- und Magnesia-Verbindungen des Cantharidins, welche in dem Käfer enthalten sind.

4) Durch Erschöpfung mit Petroleumbenzin wird eine grosse Menge Fett entfernt, aber kein Cantharidin, wodurch die weitere Abscheidung erleichtert wird. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. p. 296 — 298.*) R.

**Aethylbromid** ist neuerdings als ein anscheinend sicheres und angenehmes Anästheticum erwähnt worden, da es alle Vorzüge

des Chloroforms besitzt, ohne die Ekel erregenden Eigenschaften des Aethers. Eine Vorschrift zu seiner Darstellung giebt Greene an.

Am billigsten ist die Methode, dass man Brom auf Alkohol in Gegenwart amorphen Phosphors einwirken lässt (Personne). Dieses Aethylbromid hat einen leichten Knoblauchgeruch, der fast gar nicht zu beseitigen ist. Ursache ist vielleicht eine Spur Aethylphosphin oder ein Phosphinäther, aber dieses Geruches wegen ist das Product verworfen worden.

Nach dem von de Vrij empfohlenen Verfahren lässt man eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol auf Bromkalium einwirken. Das Product ist aber mit gewöhnlichem Aether verunreinigt, und da Aethylbromid und Aether bei beziehentlich 40° und 35° sieden, so kann der Aether dadurch nicht ausgetrieben werden. Diese Verunreinigung kann bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure vermieden werden und die folgende Methode giebt nicht nur gute Resultate bei Darstellung von Aethylbromid, sondern auch von andern alkoholischen Bromiden:

12 Theile grobgepulvertes Bromkalium und 11 Theile mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure werden in einer Retorte oder mit Condensator verbundener Flasche erhitzt. Sobald sich Bromwasserstoffsäure zu entwickeln beginnt, lässt man 12 Theile Alkohol, wie bei der Aetherdarstellung, langsam zufließen. Aethylbromid mit ein wenig Wasser und Alkohol destillirt über. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt, um den Alkohol zu entfernen, das Aethylbromid wird durch kohlen-saures Kali abgeschieden und getrocknet, wodurch zugleich etwaige freie Säure neutralisirt wird. Weitere Reinigung ist nicht nöthig. Es müssen etwa 8 Theile Aethylbromid erhalten werden. Es muss im Finstern aufbewahrt werden wie alle Aetherverbindungen, welche Chlor, Brom oder Jod enthalten. (*American Journal of Pharm. Vol. LI. 4 Ser. Vol. IX. 1879. pag. 292 seq.*) R.

**Copaivasäure** ist der Gegenstand einer Abhandlung von Warren B. Rush.

Um diese Säure darzustellen, muss zunächst aus dem Balsam das ätherische Oel entfernt werden, was gewöhnlich durch eine Destillation mit Dampf geschieht. Beim Arbeiten im Kleinen erreicht man dies bequemer in folgender Weise: Entweder löst man 10 Theile Balsam in 10 Theilen Benzin und setzt eben so viel Aetznatronlauge (spec. Gew. 1,30) zu und schüttelt tüchtig; oder man mischt 10 Theile Balsam, 10 Theile Alkohol und 4 Theile Aetznatronlauge, worauf sich das Gemisch in drei Schichten trennt. Ein dritter und billiger Weg ist, 3 Theile Aetznatronlauge mit 1 Theil Balsam zu schütteln. Nach der Trennung wird das ätherische Oel abgessen, die alkalische Flüssigkeit decantirt, ein

Wasserstrahl über das Harz passirt, um etwa anhängendes Alkali zu entfernen, und trocknen gelassen. Nun wird das Harz in Benzin gelöst, und die Lösung mit stark verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis die wässrige Flüssigkeit Lackmus leicht röthet. Es wird stehen gelassen, bis Harz und Wasser sich getrennt haben, das Wasser decantirt, die Benzinlösung zu einem dicken Syrup eingedampft und erkalten gelassen. Beim Abdestilliren des ätherischen Oels werden die Harze in derselben Weise erhalten.

Beträgt die Oelmenge weniger als 55, so scheidet das Oel sich nicht ab und es ist genug Harz vorhanden, das Oel festzuhalten; unter diesen Umständen ist etwas Oel oxydirt oder sonst verändert. Es kann erhalten werden durch Lösen in Benzin oder Alkohol und Behandeln wie oben.

Das nach Abscheidung des Oels zurückbleibende Harz enthält eine Säure, ein neutrales und ein Weichharz. Zur Trennung der verschiedenen Harze wird verfahren, wie folgt: Die Harze werden im Wasserbade geschmolzen, die doppelte Gewichtsmenge Petroleumbenzin zugesetzt, bis zur Lösung gerührt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die gewöhnlichen Verunreinigungen bleiben auf dem Filter zurück. Der Verdunstungsrückstand wird im Wasserbade erwärmt und in die dreifache Menge Alkohol geschüttet, oder man erhitzt den Alkohol zum Sieden, mischt gut und filtrirt heiss. Das Neutralharz bleibt auf dem Filter zurück. Das Filtrat wird zur Krystallisation einige Tage bei Seite gestellt. Ein Theil des Neutralharzes wird mit heissem Alkohol behandelt, wenn sich der Alkohol färbt, so ist noch etwas saueres Harz vorhanden, welches durch Behandeln mit heissem Alkohol erhalten werden kann und dem Filtrat zugefügt wird.

Das Neutralharz ist ein gelbliches Pulver, ohne Geschmack und Geruch, reagirt gegen Lackmuspapier neutral, erweicht in heissem Alkohol und ist in der zehnfachen Gewichtsmenge heissem Chloroform löslich.

Nachdem sich in der alkoholischen Flüssigkeit Krystalle gebildet haben, wird filtrirt und das Filter unter Glas getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus dem Filtrat, hinterbleibt das Weichharz.

Copaivasäure kann auch aus dem Harz erhalten werden durch Lösen in Benzin, Filtriren und Verdunsten. Der Rückstand wird auf nahe 94° C. erhitzt, in reiner Naphtha gelöst, noch warm filtrirt und krystallisiren gelassen, worauf die Krystalle unter Glas getrocknet werden.

Andere Methoden sind: Löse das Oelharz in Aetzammoniak (spec. Gew. 95) und setze die Lösung in flacher Schale einer Temperatur unter 16° C. aus, bis sie fest wird, dann löse in Holznaphtha, krystallisire und filtrire. — Stelle in flachen Schalen Copiavabalsam an die Luft, bis er hart und brüchlig wird, löse in

Ammoniakwasser und lass an einem kalten Orte verdunsten; dann löse in heissem Alkohol, filtrire und krystallisire. — Löse die nach Abdestilliren des ätherischen Oels zurückbleibenden Harze in Aetzammoniak, lass verdunsten, löse in heissem Alkohol, filtrire und krystallisire. Der Alkohol kann bei diesen Methoden durch Destillation theilweise wieder gewonnen werden.

Ohne vorhergehende Trennung von dem ätherischen Oel lassen sich die Krystalle nur schwer erhalten, da die Säure in fetten und ätherischen Oelen löslich ist. Balsam, der viel Harze enthält, wird auch viel Säure ergeben.

Die Copaivasäure bildet weiche prismatische Krystalle, die in starkem Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich sind. Ihre alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier, wird durch Kali oder Natron nicht gefällt, giebt mit alkoholischer Lösung von Bleiacetat einen krystallinischen Niederschlag. Wird die Säurelösung einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat zugesetzt, so entsteht erst dann ein Niederschlag, wenn etwas Ammoniak zugegeben wird. Es fällt dann ein weisses krystallinisches Pulver nieder, welches in Alkohol schwer, in Ammoniak leicht löslich ist. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. pag. 305. 306.) R.

**Das Alkaloïd von *Baptisia tinctoria*.** — Unter Angabe der Darstellungsmethode verkündet im Jahre 1862 B. L. Smedley, er habe aus dieser Pflanze ein Alkaloïd isolirt in vollständig transparenten Tafeln, ähnlich dem chloresäuren Kali, und erwähnt noch, dass durch Ammoniak im Ueberschusse aus der Darstellungsflüssigkeit ein fedriger Niederschlag des Alkaloïds erhalten werde.

1871 wiederholte Warner die Methode und überzeugte sich, dass Smedley's Krystalle nichts weiter als schwefelsaurer Kalk seien. Er machte eine neue Darstellungsweise bekannt, nach welcher er das Chlorid des Alkaloïdes dieser Pflanze erhalten zu haben vermeinte in langen nadelförmigen Krystallen.

Nur aus der Entstehung eines Niederschlags in dem wässrigen Auszuge der Wurzel durch Mayer's Reagens schloss Warner auf Vorhandensein eines Alkaloïds. Francis V. Greene wies durch seine sorgfältigen Untersuchungen nach, dass *Baptisia* ein Alkaloïd enthält, wenn sie es auch zweifelhaft lassen, ob die Basis von Warner's Chlorid ein solches war oder nicht.

Eigenthümlicher Weise ist das neue Princip unlöslich in Benzol, Benzin und Chloroform, aber löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Darstellung und Reinigung der Substanz bietet interessante Züge, wie sie bei dergleichen Manipulationen nicht oft vorkommen.

2,3385 Hektog. der gepulverten Wurzel von *Baptisia tinctoria* wurden durch Percolation mit kaltem Wasser erschöpft und das filtrirte Percolat mit *Magnesia usta* zur Trockne ver-

dampft. Der Rückstand wurde mit 95 procent. Alkohol ausgezogen, der Auszug auf ein kleines Volumen eingedunstet, eine grosse Menge destillirtes Wasser zugesetzt und filtrirt, um das abgeschiedene Harz zu entfernen. Dem klaren Filtrat wurde so lange Gerbsäure zugefügt, als noch ein Niederschlag entstand. Nach dem Absetzen wurde dieser auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gewaschen, noch feucht in einen Mörser gebracht, innig mit fein gepulvertem Bleioxyd gemischt, die Masse in einer Schale gut getrocknet und mit Aether ausgezogen. Beim Verjagen des Aethers hinterblieb eine beträchtliche Menge einer gelblichen, halb transparenten, gummigen Masse, wie sie auch schon bei einem Vorversuche mit einer geringern Menge Material erhalten worden war. Auf Platinblech erhitzt, hinterliess diese Substanz keinen unorganischen Rückstand.

Zur Abscheidung des Alkaloids daraus benutzte Greene die neuerdings empfohlene Methode von L. Wolff mit Oelsäure. Eine kleine Menge reiner Säure wurde der in einer Schale befindlichen gummösen Masse zugesetzt, im Wasserbade erwärmt, die Oelsäure, welche das Alkaloid als ölsaures Salz enthielt, abgessen und Benzin zugesetzt, welches sowohl die Säure als das Salz löst. Die Benzinlösung, mit leicht durch Salzsäure angesäuertem Wasser geschüttelt, schied sich darauf in zwei Schichten, von welchen die wässrige abgezogen wurde. Diese, concentrirt und bei Seite gestellt, ergab in einigen Tagen nadelförmige Krystalle; die Menge des so erhaltenen Chlorids genügte, um zu ermitteln, dass das Alkaloid in Ammoniak löslich sei, und durch einige Niederschläge mittelst der gebräuchlichen Reagentien seinen Charakter zu bestimmen.

Endlich wurden 0,5846 Hektog. des feinen Wurzelpulvers mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gut durchfeuchtet, die Masse in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in einen kleinen Percolator gebracht und mit Aether ausgezogen. Nach Verjagen des Aethers aus dem hellgelben Percolat wurde destillirtes Wasser zugesetzt und das abgeschiedene gelblich weisse Harz abfiltrirt. Diese wässrige Lösung des Alkaloids, die noch blassgelb war, wurde concentrirt, sorgfältig mit sehr verdünnter Salzsäure neutralisirt, wiederholt mit successiven Aethermengen geschüttelt, so lange noch etwas Farbstoff aufgenommen wurde, dann bei Seite gestellt, worauf sich nach einigen Tagen Krystalle bildeten, von welchen einige perfecte Octaëder waren. (*American Journal of Pharmacie. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. pag. 577 — 580.*) R.

**Glycyrrhizin.** — Ein wässriges Süssholzextract zur Trockne eingedampft, mit Thierkohle behandelt, giebt ein Product, aus dem absoluter Alkohol Asparagin auszieht. Der Rückstand in verdünntem Spiritus gelöst und verbrannt, hinterlässt eine Asche, welche Kalk, Alkalien und Spuren von Schwefelsäure enthält.



Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, dass Glycyrrhizin im freien Zustand in der Wurzel nicht vorkommt, sondern an Basen, besonders Kalk gebunden ist.

Die geringe Menge freies Glycyrrhizin, welche das käufliche Extract, der Lakritz, enthält, ist wahrscheinlich durch Einwirken von Säuren, welche während des Eindampfens entstanden sind, frei geworden. Roussin (Jour. Pharm. 1875) glaubte, das Glycyrrhizin sei in der Wurzel als eine Ammoniakverbindung enthalten, indem es 0,14 % Stickstoff enthielt, doch die Methode, nach welcher es gewonnen war (Fällen des Glucosids durch  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ), Behandeln des Niederschlags zuerst mit Alkohol und Aether und dann mit alkoholischer Ammoniaklösung, lässt zweifelhaft, ob es in der Wurzel als solche war, wenn auch die Substanz, welche Roussin erhielt, eine bestimmte Verbindung von 26—27 Molec. Glycyrrhizin auf 1 Mol. Ammoniak ist.

Das in verdünnter Pottaschelösung gelöste Glucosid wird durch Säuren wieder unverändert gefällt, doch konnte die Kaliumverbindung nicht hergestellt werden, während es nicht schwer fiel, Calciumglycyrrhizat und Baryumglycyrrhizat darzustellen.

Das Calciumglycyrrhizat =  $3\text{CaO} \cdot 5\text{C}^{24}\text{H}^{36}\text{O}^9$  ist hygroskopisch, amorph und süßschmeckend. In Wasser ist es kaum löslich, dagegen in verdünntem Spiritus leicht löslich.

Das Baryumglycyrrhizat =  $3\text{BaO} + 5\text{C}^{24}\text{H}^{36}\text{O}^9$  löst sich in alkalischem Speichel auf und schmeckt ebenfalls süß.

Um Glycyrrhizin darzustellen, ist die Wurzel 4 oder 5 mal mit kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Kalkmilch auszuziehen und das concentr. Extract durch Essigsäure zu fällen. Der bräunliche, gallertartige Niederschlag mit Wasser gewaschen, in 50 % Spiritus gelöst, durch Thierkohle entfärbt, wird im Wasserbade eingedampft, bis der Alkohol ausgetrieben ist.

Beim Erkalten, zu einer gallertartigen Masse erstarrt, wird diese mit Alkohol, welcher mit doppeltem Vol. Aether gemischt wurde, gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft. Das gallertartige Glycyrrhizin wird gepresst und über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  getrocknet, und soll das krystallinische, welches Habermann (Pharm. Journ. 246) erhielt, ein verändertes Product sein.

Die Ausbeute an Glycyrrhizin.

Die frische Wurzel enthält 48 % Wasser, 3,271 % Glycyrrhizin, so dass aus der trocknen Wurzel 6,318 % erhalten wird. (Tom F. Sestini in *gazzetta Chimica italiana*. The druggists circular and chemical gazette. 1880. p. 35.) Bl.

**Die Harze der Jalappe.** — Alex. F. Stevenson fand das dargestellte Jalappin identisch mit dem Jalappin von Mayer und dem Pararhodeoretin von Kayser, dessen Formel =  $\text{C}^{34}\text{H}^{56}\text{O}^{16}$  ist;

ebenso des Convolvulin identisch mit dem von Mayer und dem Rhodeoretin von Kayser, dessen Formel =  $C^{31}H^{50}O^{16}$  ist.

Beide Harze werden wie folgt unterschieden.

Lösungsmittel.

Lösungsmittel.	Jalappin.	Convolvulin.
Chloroform	Leicht löslich	Schwer löslich
Aether	Schwer löslich	Unlöslich
Petroleumäther	Schwer löslich	do.
Terpenthinöl	do.	do.
Benzol	do.	do.
Schwefelkohlenstoff	Leicht löslich	do.
Wasser	Schwer löslich	Schwer löslich
Salzsäure	do.	Leicht löslich
Schwefelsäure	Schwer löslich, eine eigenthümliche Farbe annehmend, und ins Schwarze übergehend	Leicht löslich, sich hellroth färbend
Aetzkali	Leicht löslich	Leichtlöslich, einen Brantweingeruch annehmend, wenn erhitzt wird
Ammoniak	do.	langsam löslich

Reactionen mit Oxydationsmitteln auf Jalappin und Convolvulin in concentrirter Schwefelsäure gelöst.

Oxydationsmittel.	Jalappin.	Convolvulin.
$K^2CrO^4$ , $CrO^3$	Es entsteht ein ranziger Bittergeruch und färbt sich röthlichbraun	Es entsteht ein ranziger Bittergeruch und färbt sich olivengrün
$K^2Mn^2O^6$	Dieselben Reactionen	Dieselben Reactionen
$KNO^3$	Dieselben Reactionen, aber schwächer	do.
$KClO^3$	Dieselben Reactionen	do.
$MnO^2$	Derselbe Geruch unter Dunkelgrünfärbung	Derselbe Geruch unter

(New remedies, December 1879. p. 361.)

Bl.

**Ueber die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Kaliumcyanür.** — Wirkt Kaliumpermanganat auf Kaliumcyanür in alkalischer Lösung ein, so entsteht nach Baudrimont Nitrit und etwas Harnstoff, dagegen entsteht viel Harnstoff, wenn die Lösung mit  $H^2SO^4$  angesäuert war. Der meiste Harnstoff entsteht, wenn die Mischung in gleichen Aequivalenten in Gegenwart überschüss.  $H^2SO^4$  vorgenommen wird. Die gleich-

zeitige Bildung von Harnstoff und Salpetrigersäure unter dem Einfluss der Camäleonlösung zeigt, dass der Stickstoff des Cyans zugleich einer oxydirenden und einer Wasserstoffbindenden Wirkung unterliegt.

Verf. wird weitere Versuche anstellen über die Wirkung des freien Cyans auf Permanganat, so wie des Quecksilbercyanürs. (*Répertoire de pharmacie*. 1880. p. 27.) Bl.

### Continuirliche Darstellungsweise von Essigäther. —

A. Pabst benutzte hierbei denselben Apparat, wie er zur Gewinnung von Schwefeläther verwendet wird und brachte in die Retorte ein kaltes Gemenge von 50 C. C. Schwefelsäure mit 50 C. C. Alkohol. Sobald die Temperatur des Retorteninhaltes auf 140° gebracht war, liess er langsam durch die mit Hahn versehene Glasröhre eine Mischung von 1 Liter Alkohol von 96° und 1 Liter Essigsäure von 93% zulaufen. Anfangs destillirte ein wenig Schwefeläther, alsdann ging eine Flüssigkeit über, welche regelmässig 85% Essigäther enthielt. Die Einwirkung beginnt gegen 130—135°; bei etwa 145° entwickelt sich ein wenig schweflige Säure. Die Aetherschwefelsäure, welche hierbei entsteht, zerlegt sich unter dem Einflusse der eingeführten Essigsäure, bildet sich jedoch durch den beigefügten Alkohol sofort wieder. Dieser Cyclus von Einwirkungen vollzieht sich, ähnlich wie beim Schwefeläther, in sehr beschränkten Temperaturgrenzen. Das Destillat wird mit einer gesättigten Chlormalciumlösung gewaschen, alsdann über geschmolzenem Chlormalcium entwässert und abdestillirt, mit der Vorsicht, die ersten dabei übergehenden, etwas Schwefeläther enthaltenden Portionen zu entfernen. Der Verf. erhielt so 1350 g. reinen Essigäther = 78% oder 90% der theoretischen Ausbeute. Die Bereitungsweise erscheint ihm sehr billig und auch für viele andere Aether mit Vortheil anwendbar. (*Bulletin de la Société chimique de Paris*. Tome XXXIII. pag. 350.) C. Kr.

**Volumetrische Bestimmung des activen Sauerstoffs in Baryumdioxyd und im Wasserstoffhyperoxyd.** — Da seit einiger Zeit in der Industrie oft Baryumdioxyd zum Bleichen von Rohseide und Wasserstoffhyperoxyd zum Entfärben von Haaren benutzt werden, so theilt A. Bertrand sein Verfahren mit, durch welches deren Gehalt an activem Sauerstoff leicht sich bestimmen lässt. Bei dem durch den Handel aus verschiedenen Bezugsquellen erhaltenen Baryumdioxyd zeigt sich dieser Gehalt oft so verschieden, dass bei 7 Untersuchungen des ein graues Pulver darstellenden Präparates das Volumen des activen Sauerstoffes bei 0° und 760 mm. zwischen 38,35 und 53,92 C. C., und also der Procentgehalt an Baryumdioxyd zwischen 58,62 und 82,40% schwankte. Die Analyse beruht auf dem durch folgende Formeln ausgedrücktem Vorgange:

$$\text{BaO}^2 + 2\text{HCl} = \text{H}^2\text{O}^2 + \text{BaCl}^2$$

$$\text{H}^2\text{O}^2 + 2\text{KJ} = \text{K}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O} + 2\text{J}.$$

Hiernach entspricht 1 g. Jod = 43,8355 C. C. activem Sauerstoff bei 0° und 760 mm. Barometerstand. Als Titirlösungen dienen: 200 g. Jodkalium mit dest. Wasser zu einem Liter, sowie 60 g. Natriumhyposulfit ebenfalls mit destillirtem Wasser zu einem Liter gelöst. Man giesst zunächst in ein Probirglas 1 — 2 C. C. reine Salzsäure (keine Spur freies Chlor haltend), verdünnt mit etwa 100 — 150 C. C. Wasser und löst darin 0,5 g. des zu untersuchenden Baryumdioxydes. Hierzu fügt man 10 C. C. der Jodkaliumlösung und wartet 8 — 10 Minuten, bis die Reaction vollständig erfolgte und das Jod frei geworden ist; man sättigt die Salzsäure durch einen leichten Ueberschuss einer reinen Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat und giesst nun so lange aus einer Bürette in die Mischung von der titrirten Natriumhyposulfitlösung, bis die gelbe Lösung vollkommen weiss erscheint, welcher Zeitpunkt leicht genau beobachtet werden kann. Nach dem verbrauchten Volum der Natriumhyposulfitlösung berechnet man das entsprechende Gewicht Jod, woraus man den Werth des activen Sauerstoffs erhält. Multiplicirt man nun die Zahl, welche den Werth an Sauerstoff für 1 g. des Baryumdioxydes enthält, mit dem Factor 1,5287, so erhält man den Procentgehalt an  $\text{BaO}^2$ . Um die Ausführung der Untersuchungen auch für den Unerfahrenen zu ermöglichen, construirte Bertrand einen Apparat, welchen er Oxybarymeter nennt und welcher aus einer Mohr'schen Bürette von 50 C. C., getheilt in  $\frac{1}{2}$  C. C., besteht; der erste C. C. ist bezeichnet mit 41 % und der letzte mit 90 %. Man bedient sich einer Natriumhyposulfitlösung von 14,569 g.  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$  im Liter; es entspricht jeder C. C. = 1 %  $\text{BaO}^2$ .

Um Wasserstoffhyperoxyd zu untersuchen, nimmt man ein bestimmtes Volum desselben, fügt verdünnte Salzsäure zu und verfährt dann wie vorhergehend. Auch hierfür construirte der Verf. für Ungeübte einen kleinen Apparat, den er Hydroxymeter nennt und der aus einer 30 Centimeter langen graduirten Röhre besteht mit 12 Eintheilungen, welche dem Volum des vorhandenen Sauerstoffs entsprechen. Beim Gebrauch füllt man bis zur Marke „eau“ mit Wasser, fügt mit einer Pipette 1 C. C. des zu untersuchenden Wasserstoffhyperoxydes bei, giebt noch einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu und ergänzt mit einer Jodkaliumlösung von 200 g. im Liter bis zur Marke „jodüre.“ Nachdem man 5 — 6 Minuten gewartet, sättigt man die Salzsäure mit einigen Tropfen einer Kaliumbicarbonatlösung und ergänzt, wenn sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, durch Wasserzusatz bis zum Nullpunkt. Fügt man nun von der titrirten Natriumhyposulfitlösung in kleinen Portionen, anhaltend agitirend zu, bis zur Entfärbung, so kann man an dem Niveau der Flüssigkeit die Menge Sauerstoffs ablesen, welche die untersuchte Probe enthielt. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 148.*) C. Kr.

**Bienenzucht in Paris.** — Delpsch theilt in einem interessanten Berichte mit, dass habgierige Speculanten zu grossem Schaden der Nachbarschaft und auf Kosten der Zuckerraffinerien eine ungeahnte, sehr einträgliche Industrie trieben, indem sie in den dicht bevölkertsten Quartieren von Paris, so am Bahnhofe und la Villette, ausgedehnte Bienenstände anlegten. Eines dieser Etablissements enthielt bei Winters Anfang 200 Körbe, deren Zahl in der Saison die doppelte zu sein pflegt. Da ein Korb meist bis zu 4000 Bienen enthält, so kann man hieraus leicht die Menge des von diesen unermüdlichen Arbeitern entführten Zuckers beurtheilen. Der betreffende Industrielle wohnt meist auf dem Lande, zweifellos um nicht gestochen zu werden. Er kommt nur zur Stadt, um die Ernte einzuheimsen, wozu er das Rohmaterial aus den Zuckerraffinerien durch die Bienen umsonst sich aneignet und ebenso kostenfrei durch dieselben in Honig verwandelt erhält; fürwahr eine bewundernswerthe Industrie! — In der Raffinerie von Jeanti et Prévost ist im Sommer oft die Zahl der Bienen so gross, dass die Gänge damit bedeckt sind. Man streicht sie Massenweise in Säcke zusammen, bringt sie unter eine Dampfglocke und entzieht ihnen eine beträchtliche Menge zuckerhaltiger Materie. Trotz aller Vorsichtsmassregeln dringen die Insecten in die Ateliers und stechen die Arbeiter, welche dort bei 32° fast nackt beschäftigt und mehr oder minder eingezuckert sind. Die Stiche sind so häufig, dass Salmiakgeist stets zur Hülfe bereit gehalten wird. Selbst lebensgefährlich wurden schon die Stiche durch ihre Menge oder wenn sie das Gesicht oder die Kehle trafen. In Folge des Berichtes wurde beschlossen, das Einrichten von Bienenständen in Städten in diejenige Classe von Anlagen zu versetzen, welche polizeilicher Genehmigung bedürfen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome I. pag. 412.*)

C. Kr.

**Bereitung peptonhaltiger Klystiere.** — Nach Dr. Chevalier bringt man in ein geeignetes Gefäss 500 g. feingehacktes mageres Fleisch, giesst darüber 3 Liter gewöhnliches Wasser, fügt 30 C. C. Salzsäure von 1,15 sp. Gewicht und sodann 2 g. reines Pepsin von grösster Activität zu und digerirt diese Mischung 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 45°. Alsdann bringt man sie in einer Abdampfschale zum Kochen, wobei man von einer Lösung aus 250 g. Natriumcarbonat auf 1 Liter so lange zusetzt, bis die Mischung eine sehr schwach alkalische Reaction zeigt. Nun presst man die kochende Flüssigkeit durch feines Leinen und trennt sie damit vom festen Rückstande, welcher etwa  $\frac{1}{3}$  des Gewichtes vom angewandten Fleische beträgt. Die so erhaltene, etwa 2,5 Liter betragende Peptonlösung enthält also das Lösliche von 500 g. Fleisch und vermag einen Kranken während 2 Tagen zu ernähren, auf welche Zeit man die Einführung derselben angemessen vertheilt.

Um die nährenden Eigenschaften dieser Klystiere zu verstärken, setzt der Verf. öfters obiger Portion 200 g. Zucker zu. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome I. pag. 416.*)

C. Kr.

**Injectionen löslicher Fermente in die Venen** wurden von Béchamp und Baltus auf verschiedene Weise zu Versuchen benutzt und daraus geschlossen, dass Diastase von gekeimter Gerste sich theilweise in dem Harn wiederfindet und hierbei keine Veränderung weder in ihrem Drehungsvermögen noch in ihrem chemischen Charakter erlitten hat. Einführung von Diastase in Blut ruft solche Störungen der Functionen hervor, dass sie im Verhältnisse von 0,35 pr. Kilog. Totalgewicht des Thieres den Tod veranlassen. Die Injection von reinem Pancreatin in die Gefässe ruft Functionsstörungen von ausserordentlicher Stärke hervor und bewirkt bereits den Tod, wenn das Verhältniss der injicirten Substanz etwa 0,15 g. pr. Kilog. vom Gewichte des Versuchstieres erreicht. Die Verdauungsthätigkeit scheint die toxische Wirkung des Pancreatins zu vermindern. Das injicirte Pancreatin wird nur theilweise durch den Harn eliminirt und findet sich alsdann mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften wieder. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome I. p. 419.*) C. Kr.

**Bromwasserstoff und Jodwasserstoff** entsteht nach G. Bruylant, wenn Copaivabalsamöl mit Jod oder Brom in einer tubulirten Retorte und guter Vorlage der Destillation unterworfen wird.

2 Unzen Copaivabalsamöl genügen, um 5 Unzen Jod und 5 Unzen Brom in diese Säuren überzuführen. Die Ausbeute ist in beiden Fällen 38—40 Drachmen. (*The druggists circular and chemical gazette. 1880. No. 280. p. 82.*) Bl.

**Spuren Wismuth in anorganischen Mischungen zu finden.** — J. C. Tresh löst in Salzsäure den Niederschlag auf, welcher durch Ammoniak aus der salpetersauren Lösung des in Ammoniumsulfid unlöslichen Sulfids entsteht, und theilt diese Lösung in 2 Theile.

Zu einem Theil derselben setzte er wenig Schwefelsäure zu, um Blei zu entdecken, und zu dem anderen Theil Jodkaliumlösung, so dass auf diese Weise nicht die geringste Spur Wismuth übersehen werden konnte. (*The druggists circular and chemical gazette. 1880. p. 82.*) Bl.

**Muskatnuss ein Narcoticum.** — Ein und eine halbe Muskatnuss wurden mit kochendem Wasser übergossen und der

Thee den Tag über getrunken. Es trat eine Schläfrigkeit ein, welche gegen Morgen in Erstarrung und Fühllosigkeit überging. Die narkotische Wirkung hörte den anderen Morgen nach und nach auf und war mit der des Opiums zu vergleichen.

2—3 Drachmen Muskatnüsse haben Erstarrung und Delirium schon hervorgerufen, so dass dieses angenehme Gewürz in grossen Gaben wirklich ernstliche Zustände herbeiführen kann. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 85.) *Bl.*

**Chlorodyne.** — Diese Mischung ist nach der amerikanischen pharmaceutischen Gesellschaft zusammengesetzt aus:

Chloroform . . . . .	4 Fluid-Unzen.
Aether . . . . .	1 Unze.
Alkohol . . . . .	4 Unzen.
Melasse . . . . .	4 -
Trocknes Süssholz-Extract	2 $\frac{1}{2}$ Troy.
Morphiumhydrochlorat . .	8 Gran.
Pfeffermünzöl . . . . .	16 Minims.
Zuckersyrup . . . . .	17 $\frac{1}{2}$ Fluid-Unzen.
Blausäure 2 % . . . . .	2 -

Das Morpium und das Pfeffermünzöl wird in dem Alkohol gelöst, dann Chloroform und Aether dieser Lösung zugemischt. Das Süssholzextract wird in dem Syrup gelöst und die Melasse zugesetzt. Diese beiden Lösungen werden zusammengemischt und die Blausäure unter guten Umschütteln dem Ganzen beigemischt. Die ganze Mischung muss bei jedem Gebrauch tüchtig umgeschüttelt werden. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. pag. 81.) *Bl.*

**Magnesiumborocitrat, ein neues Lösungsmittel für Harnsäure-Ausscheidungen.** — H. P. Madsen in Kopenhagen fand, dass Magnesiumborocitrat ein besseres Lösungsmittel sei, als das Lithiumbenzoat. Ersteres löste 70 %, während letzteres nur 33 % löste.

Das Magnesiumborocitrat bereitete er folgendermaassen:

2 Thle. Citronensäure in 3 Thln. kochendem Wasser gelöst, werden mit 1 Thl. Magnesiumcarbonat und 2 Thln. Borax gemischt. Die Lösung wird der freiwilligen Verdunstung überlassen, so dass das Salz in durchscheinenden Blättchen zurückbleibt. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 70.) *Bl.*

**Löslichkeit des Kalks in Wasser bei steigender Temperatur.** — Die Löslichkeit des Kalks hängt ab von seinem Molecularzustande, seiner Darstellungsmethode, der Hitze, bei welcher er gebrannt wurde, und endlich der Temperatur des Wassers.

Der gewöhnliche Kalk, aus Marmor oder Kalkstein erhalten, löst sich in 1000 Theilen Wasser wie folgt, auf

bei 32° F.	1,381 Theile,
50° F.	1,342 -
59° F.	1,299 -
86° F.	1,162 -
130° F.	1,005 -
140° F.	0,868 -
212° F.	0,576 -

so dass ein bei 32° F. gesättigtes Quart Wasser bis zum Kochen erhitzt 13 g. Kalk abscheidet. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 71.) *Bl.*

**Einen unschädlichen grünen Farbstoff** stellt Thomas Douglas folgendermaassen dar:

Baryumchlorid wird durch ein lösliches Chromat vollständig gefällt, 20% starke Schwefelsäure zugesetzt, wodurch das citronengelbe Baryumchromat eine dunkelrothe Färbung annimmt, weil Chromsäure frei wird.

In einem Mörser zerrieben, bis zur Rothglühhitze erwärmt, wird die Chromsäure in Chromoxyd zersetzt, so dass die ganze Masse eine grüne Farbe annimmt und gut deckende Eigenschaften besitzt. Mehr Schwefelsäure, als angegeben, darf nicht genommen werden, weil sonst das ganze Baryumchromat zersetzt würde. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 71.) *Bl.*

**Retinol** wird ein gereinigtes Oel genannt, welches bei der trocknen Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Bei der Destillation gehen 2 Oele über, ein leichtes Oel (Terphen, Colophen) und ein schweres Oel. Um das leichte Oel, welches einen unangenehmen Geruch hat und stark fluorescirt, zu entfernen, wird das rohe Oel in einem eisernen Dampfkessel bis auf 120° C. erhitzt und soviel Sodalösung zugesetzt von 1,215 spec. Gew., als sich in dem Oel ohne Trübung lösen wird. Das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde werden 100 Liter Wasser auf 100 Kilo Oel zugesetzt; das ganze lebhaft durchschüttelt und ist die Temperatur auf 50—60° C. gefallen, nochmals durchschüttelt und der Ruhe überlassen. Diese Temperatur muss jedoch erhalten werden, damit das Oel und die Lauge sich gut abscheiden. Das getrennte Oel wird dann gewaschen und um die letzten Spuren von blau fluorescirenden Unreinheiten zu entfernen, bei einer Temperatur von 60—80° mehrere Tage der Luft ausgesetzt. Das gereinigte Retinol ist hellgelb, fast geruchlos und verharzt nicht. Eine Mischung von 30 Theilen Retinol mit 70 Theilen Samenöl giebt ein gutes Maschinenfett. (*New Remedies.* 1880. p. 122.) *Bl.*



**Weisses Wachs von Sze-chuen.** — Nach der Pall mall gazette wächst in der Provinz Keen-chang *Ligustrum lucidum* in Hülle und Fülle. Es ist ein immer grüner Baum mit zugespitzten, ovalen Blättern, an deren Zweigen Myriaden von Insecten gleichsam wie eine bräunliche Haut im Frühling eines jeden Jahres hängen. Die Zweige werden mit einer weissen, wachsartigen Substanz, welche die Insecten absondern, überzogen, welche bis Ende August sich vermehrt. Die dann abgeschnittenen Zweige werden mit Wasser ausgekocht. Das Wachs schmilzt, steigt an die Oberfläche, so dass es abgeschäumt, und geschmolzen zum Abkühlen hingestellt wird.

Merkwürdigerweise nahm die Ausbeute an Wachs beträchtlich zu, wenn die in Keen-chang einheimischen Insecten in das wenig klimatisch günstig gelegene Kea-ting Fu, eine der nördlichen Provinzen, gebracht wurden.

Baron Richthofen schätzt den Werth des Insecten-Wachses auf 3000000 Doll. und sollen im letzten Jahre aus dem Hafen Hankow allein gegen 400000 Dollar an Werth exportirt sein. (*New Remedies*. 1880. p. 81.) Bl.

**Aechtes und unächt. Gold- und Silbergeschirr zu unterscheiden.** — Eine verdünnte Kupferchloridlösung ruft einen schwarzen Flecken auf unächtem Goldgeschirr hervor. Aechtes verhält sich dagegen indifferent.

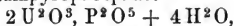
Gleiche Theile Kaliumdichromat und Salpetersäure verursachen einen rothen Flecken auf ächtem Silbergeschirr. Unächt. zeigt keine Spur von Flecken oder Färbungen, welche abgewaschen werden können. (*New remedies*. 1880. p. 96.) Bl.

**Verbindungen des Urans mit den alkalischen Pyrophosphaten und Metaphosphaten.** — Nach M. Chastaing giebt Uran mit den verschiedenen Phosphorsäuren

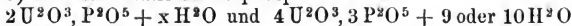
Gelbe Salze:

1) Mit der Orthophosphorsäure und den Orthophosphaten, wovon mehrere Salze bekannt sind.

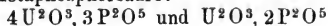
2) Mit dem Natriumpyrophosphat:



3) Mit dem Natriummetaphosphat:

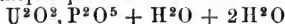


4) Mit der Metaphosphorsäure:

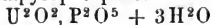


Grüne Salze:

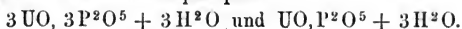
1) Mit der Orthophosphorsäure oder Natriumphosphat:



2) Mit dem Natriumpyrophosphat:



3) Mit dem Natriummetaphosphat:



(*Répertoire de Pharmacie. No. 3. 1880. p. 107.*)

Bl.

### Ueber pathologisches Eiweiss. —

1) Nach Maurie unterscheidet sich das pathologische Eiweiss sehr häufig von dem normalen Eiweiss.

2) Einige dieser Eiweissstoffe färben die alkalische Kupferlösung violett, während andere die Farbe gar nicht verändern oder nur eine leicht grüne Färbung hervorrufen.

3) Die in Fieber, bei hoher Temperatur in den Urin übergegangenen Eiweissstoffe (Pneumonie, Fieber, Typhus etc.) geben nur eine leicht grüne Färbung.

4) Die Eiweissstoffe im Typhus verhindern, wenn sie in gewisser Menge vorkommen, die Reduction der Kupferlösung durch Glycose.

5) Diese Eiweissstoffe nähern sich im Allgemeinen durch diese Eigenschaft den Peptonen.

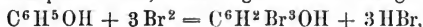
6) Da sie in der Wärme und durch Salpetersäure nicht gerinnen, so können sie betrachtet werden als ein Product der unvollkommenen Verdauung des Fibrins.

7) Dieser Eiweissstoff erschien bei Kranken, welche lange Zeit nur Fleischbrühe tranken.

(*Répertoire de Pharmacie. No. 3. 1880. p. 111.*)

Bl.

**Volumetrische Bestimmung des Phenols.** — Wird überschüssiges Bromwasser einer phenolhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, so fällt Tribromphenol aus, nach folgender Gleichung:



so dass die Phenolmenge auf Gewicht und volumetrischem Wege bestimmt werden kann.

Decener setzt titrirtes Bromwasser nach und nach einer weniger als 1% haltigen Phenolflüssigkeit zu, bis Jodkaliumstärkepapier, durch freies Brom gefärbt, die Endreaction angiebt. (*Répertoire de Pharmacie. No. 3. 1880. p. 113.*)

Bl.

## C. Bücherschau.

Unter dem Titel „Report on the revision of the U. S. Pharmacopoeia preliminary to the convention of 1880“ ist von Charles Rice in Newyork ein Entwurf herausgegeben, welcher die allgemeinen Grundzüge, Artikel und Bereitungsmethoden für die nächste Pharmacopoea enthält. Derselbe wurde von einem Comité, welches sich auf der amerikanischen Apotheker-Versammlung zu Toronto 1877 constituirte, ausgearbeitet und von dem Obmann dieses Comité's Ch. Rice im Febr. 1880 bearbeitet und in 202 grossen Octav-Seiten ausgegeben.

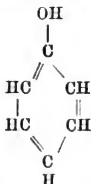
### 1. Grundprincipien der herauszugebenden Pharmacopoea sind folgende:

Der Text derselben ist in englischer Sprache zu schreiben, dagegen die Namen der Drogen und Präparate lateinisch und englisch anzugeben; die *materia medica* ist alphabetisch anzuordnen und sind allgemeine Vorschriften für ganze Classen von Arzneimitteln, wie Extracte, Fluidextracte, Infusionen etc. zu geben.

Synonyme sind in einer besonderen Liste aufzuführen und die Benennungen der wichtigsten Pharmacopoeen hinter den Hauptnamen klein anzugeben. Am Schlusse eines jeden Artikels sollen die Namen der Präparate verzeichnet sein, welche daraus bereitet werden, so dass die officinellen Präparate einer Drogue leicht zu übersehen sind. Die rohen Drogen sollen kurz so beschrieben sein, dass man sie an den angegebenen Merkmalen erkennen und andere davon unterscheiden kann. Die Loupe und das Mikroskop sollen die Untersuchung unterstützen und die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Drogen, z. B. der Gummiharze, Harze etc. angegeben sein, wenn die äusserliche Kennzeichnung nicht bestimmt ist. Die Stammpflanze der Drogue soll angegeben sein.

Die Bereitungsmethode soll den chemischen Präparaten beigegeben sein, wenn bei Verschiedenheiten der Darstellung verschiedene Resultate erhalten werden. Die Identitäts- und Reinheitsprüfungen sind kurz und klar anzugeben. Bei Opium und China sind Bestimmungen der Alkaloïde beizufügen.

Jedem chemischen Präparat von bestimmter chemischer Zusammensetzung ist die Formel beizusetzen und zwar ist diese nach der alten und neuen Schreibweise sammt ihrem Atom- und Moleculargewicht anzugeben. Die neuen Formeln sollen fett gedruckt werden und sollen nicht die rationellen Formeln, sondern die des ersten Grades Aufnahme finden. So soll z. B. Carbonsäure nicht



sondern  $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$  geschrieben werden. Diejenigen chemischen Präparate, welche nach den verschiedenen Darstellungsmethoden verschieden ausfallen, sind durch den stattfindenden Process ausführlich zu erklären.

Die Mengenverhältnisse sollen nur allein durchs Gewicht ausgedrückt werden.

Die nicht narkotischen Tinkturen etc. sollen eine gleichmässige Procentstärke haben, so dass das Lösliche eines Theiles Drogue in 5 oder 10 Theilen der Tinktur enthalten ist.

Die Stärke der starkwirkenden Tinkturen soll wo möglich, wie in der jetzigen Pharmacopoea aufgenommen, beibehalten, doch auch hierin eine Gleichmässigkeit angestrebt werden.

Die Gewichtsmengen, welche in Zusammensetzung gehen, sollen in den einfachsten Zahlen des Decimalsystems ausgedrückt sein.

Die Festsetzung der Bereitungsmethode der Fluid-Extracte ist durch ein Comité noch zu beschliessen.

Die Temperatur soll in Centesimal- und in Fahrenheit'schen Graden ausgedrückt werden. Die Aufnahme einer thermometrischen Tafel wird empfohlen.

Die physikalischen Eigenschaften, Farbe, Consistenz, Undurchsichtigkeit, Feinheit der Pulver etc. soll so genau als möglich angegeben sein.

Das spec. Gewicht soll nur nach einer gegebenen Methode bestimmt werden, so dass nur persönliche Irrthümer des Beobachters vorkommen können.

Bestimmte Gewichtsbezeichnungen, z. B. es soll eine Pillenmasse in Pillen getheilt werden, von denen jede ein bestimmtes Gewicht eines oder mehrerer Bestandtheile enthalten soll, sind in Decimal- und Apothekergewicht auszudrücken.

Bei der Bereitung von Tinkturen, Syrupen etc., welche durch Verdunsten an Gewicht verlieren, ist das Gewicht des Endproductes genau anzugeben.

Tabellen sind der Pharmacopoea folgende beizufügen:

- 1) Verzeichniss der neuen Zusätze.
- 2) Verzeichniss der Arzneistoffe, welche nach der vorigen Pharmacopöa gestrichen sind.
- 3) Verzeichniss der Veränderungen officineller lateinischer und englischer Namen.
- 4) Gewichts- und Maasstabellen, welche der jetzigen U. S. Pharmacopoea entnommen sein können.
- 5) Verzeichniss der grössten einmaligen und der Tagesgabe stark wirkender Arzneimittel.
- 6) Verzeichniss der officinellen Chemicalien und Drogen, nach ihrem Löslichkeitsvermögen in Wasser und Alkohol bei 15,5° C. und bei ihrem Siedepunkt.
- 7) Eine Alkoholometertabelle; und wäre es nöthig, die Alkoholmenge nicht nach Volumen, sondern nach Gewichten auszudrücken, so wie die Verhältnisse zwischen Gewicht und Volumen des Alkohols von verschiedenem % Gehalt und bei verschiedener Temperatur anzugeben.
- 8) Acidimetrische Tabellen, welche das spec. Gew. und den Procentgehalt der officinellen Säuren angeben.
- 9) Verzeichniss der Reagentien für qualitative und quantitative Analyse, volumetrische Analyse eingeschlossen; deren Verdünnungen und Gebrauchsanweisung und dürften die Verdünnungen in einfachen Verhältnissen zu den Aequivalentgewichten der betreffenden Chemicalien stehen, wie sie zu volumetrischen Bestimmungen in Gebrauch sind.
- 10) Tabelle der Elemente, mit ihren Symbolen, Atomverhältnissen und Atomgewichten etc.; obgleich die Nothwendigkeit dieser Tabelle von mehreren Comitémitglieder beanstandet wurde, so wäre sich jedoch zuvor über die Atom- und Aequivalentzahlen zu einigen.
- 11) Gewichts- und Volumentabelle, welche das Verhältniss zwischen dem Gewicht und dem Maass eines gegebenen Volumens einer Flüssigkeit angibt. Dieselbe soll alle Flüssigkeiten alphabetisch aufnehmen und so eingerichtet sein:

Decimal -		Namen der Flüssigkeit	Apotheker -	
Gewicht 1000 C.C. wiegen oder spec. Gew.	Maas: 1000 g. <sup>1</sup> messen		Gewicht 1000 minims wiegen	Maas 1000 g. messen
1047 g.	955 C. C.	Acid. aceticum	994 grs.	1005 minims
1212 -	825 -	- lacticum	1151 -	862 -
1000 -	1000 -	Aqua	949 -	1053 -

u. s. w.

12) Verzeichniss der spec. Gewichte officineller Flüssigkeiten zwischen 10 bis 25° C.

13) Eine Tabelle, welche den Gehalt starkwirkender Arzneimittel, gallenischer Präparate fremder Pharmacopoen mit dem der U. S. pharmac. vergleicht.

14) Eine Tabelle über die Gehaltsunterschiede der nach jetziger und nach der neuen U. S. pharm. hergestellten Präparate.

15) Verzeichniss über thermometrische Aequivalente wurde nur von einem Mitgliede vorgeschlagen.

16) Verzeichniss der Gifte und Gegengifte wurde vorgeschlagen, aber ihre Einführung nicht beschlossen.

17) Ein vollständiges, alle Synonyme enthaltendes Register soll das Buch schliessen.

In diesen gewiss vielseitigen, allgemeinen Principien fehlt die geltende Nomenclatur, die Bestimmung, welche Arzneimittel überall und welche gar nicht vorrätig gehalten werden sollen. Ebenso fehlen Anordnungen, wie die Arzneistoffe und besonders die Gifte aufbewahrt werden sollen.

Diese Weglassung scheinen die amerikanischen Collegen nicht zu vermissen, denn in einem grossen Staate, wo die Pharmacie ein freies Gewerbe ist, können nicht Vorschriften gegeben werden, welche Arzneistoffe und Arzneimittel vorrätig zu halten und auf welche Weise diese aufzubewahren sind. Die Güte der Arzneimittel und Arzneistoffe allein kann nur in Frage kommen, wie diese Güte erhalten wird, ist Sache des Apothekers und glaube ich, dass in dieser Beziehung die Bevormundung der Apotheker im deutschen Reiche zuerst aufhören könnte.

2. Ich gehe nun zum spezielleren Theil über.

Es folgen alphabetisch die Arzneistoffe und Arzneimittel nach den gegebenen Grundprincipien; neue sind aufgenommen, alte ausgelassen worden, und sollen die gegebenen Vorschriften zu den zusammengesetzten Arzneimitteln nur als Grundlage zu der herauszugebenden Pharmacopoea dienen.

Neu sind aufgenommen: Acet. lobeliae, opii und sanguinariae. Sie werden durch Percolation oder Maceration bereitet, so dass 10 Theile das Lösliche eines Theiles enthalten. Acet. sanguinariae hätte weggelassen werden können. Acid. chrysophan. ist neu aufgenommen, ebenso Acid. hydrobromic., welche 34% HBr enthält. Acid. hydrocyanic. enthält 2% wasserfreien CyH. Acid. phosphoric. wird auf Pyro- und Metaphosphorsäure durch Eisenchlorid geprüft. Alkohol soll 95% Aethylalkohol enthalten und so rein sein, dass gewiss ein besonderer Alkohol deodoratum für Parfums wegb bleiben konnte. Apomorph. hydrochlorat. ist aufgenommen und soll in Aether und Chloroform unlöslich sein.

Aqua amygdal. amar. wird durch Mischen von Bittermandelöl mit Wasser hergestellt, und ist zum Anreiben gefälltes Calciumphosphat vorgeschrieben; wenn nicht eine Destillation der ausgepressten Mandeln vorgezogen werden sollte, würde Talkum das Calciumphosphat am besten ersetzen.

Durch Abreiben der ätherischen Oele mit Calciumphosphat oder durch Destillation sollen die aromatischen Wässer dargestellt werden.

Aqua destill. für analytische Zwecke kann nur durch wiederholte Destillation so erhalten werden, wie verlangt wird.

Bismuthum sollte analog Argentum ohne h geschrieben sein und würde die angegebene Prüfung des Bismut. nitric. auf Arsenik nicht scharf genug sein.

Carbasus antisepticus würde richtiger Carbasus antiseptica heissen, weil ersteres feminin. ist.

Cerat. cantharid. wird weit wirksamer sein, wenn die Cantharides vorher mit Benzin befeuchtet und so ausgezogen der geschmolzenen Masse zugemischt würden; es würde dann die ebenfalls aufgenommene Cerat. extracti cantharid., der Auszug durch Aether bewirkt, überflüssig sein.

Chart. cantharid. und sinapis, ebenso Chloral. butylic. sind aufgenommen.

Ausser dem käuflichen Chloroform ist ein gereinigtes und dessen Darstellung aufgenommen. Bei der Bestimmung der Chinaalkaloide ist das Verfahren von De Vrij und Prescott zu Grunde gelegt.

Collodium c. cantharid. Benzin würde dem Essigäther vorzuziehen sein.

Confect. sennae würde am besten nach der pharm. germanic. zu bereiten sein.

Decocta, die angegebenen officinellen, hätten ausgelassen werden können.

Die Elixire cinchonae et cinchonae et ferri, ebenso Elix. ferri. quinae et strychniae phosphat. sind so merkwürdig zusammengesetzt, so dass diese trüben, unansehnlichen Arzneimischungen hätten ausgelassen werden können.

Unter die Pflaster ist auch Empl. antimonii und Ferri aufgenommen.

Die Extracta siccata sind wieder mittelst Milchzucker herzustellen. Die sogenannten Fluid-Extracts sollen nach einer noch zu bestimmenden, gleichmässigen Methode hergestellt werden und ist deren Zahl sehr bedeutend.

Neue Eisenpräparate sind: Ferr. bromat., Ferr. jodat. saccharat., Ferr. phosphoric. alb. und ist eine Bestimmung des Chinins im Ferr. et chinin. citric. angegeben.

Ungt. glycerini soll nicht mit Maranta, sondern mit gewöhnlicher Stärke bereitet werden; ausser diesem Glycerol sind noch mehrere officinell.

Unter den vielen aufgenommenen Infusen ist nur Infus. sennae comp. nothwendig, und sollte statt Magnesiumsulfat Kalinatronweinstein genommen werden.

Inhalationen, nach bestimmten Vorschriften dargestellt, sind empfohlen aufzunehmen.

Die Löslichkeit des Jodoforms in Collodium und Schwefelkohlenstoff ist nicht angegeben.

Liniment. saponat. enthält kein Ammoniak.

Liquor ammonii acetic. wird durch Sättigung der Essigsäure durch Ammoniumcarbonat dargestellt, sollte statt dessen Salmiakgeist genommen und das spec. Gew. angegeben sein. Liquor chloroformii compositus ist eine zu complicirte und nicht indifferente Mischung, welche hätte vereinfacht werden können; statt Melasse wäre Honig zu nehmen. Liquor ferri subsulphatis und liq. ferri tersulphatis würden besser liquor ferri sulfuric. oxydat. und liq. ferri sulfur. oxydat. acid. genannt sein.

Lithium benzoicum, bromat. und salicylic. sind aufgenommen.

Von der grossen Menge officineller Mixturen hätten nur Mixt. amygdal., asae foetid. und copaivae aufgenommen und unter die Emulsionen gesetzt werden sollen.

Extr. cubebae. und flicis werden Oleoresina genannt und sind ausser diesen noch andere ätherische Extracte aufgenommen.

Ol. phosphorat. wird mit Leberthran bereitet, doch ist vorgeschlagen, den Phosphor vorher in Schwefelkohlenstoff zu lösen und diesen später durch Erwärmen auszutreiben.

Opium bei 100° getrocknet soll nicht mehr und nicht weniger als 12% Morphinum enthalten; eine Bestimmungsmethode ist angegeben.

Paracotoinum, Pepsinum, Pilocarpin. muriatic. sind aufgenommen.

Die Pillen sollten, wenn zum Anstossen ein Excipiens zugesetzt werden muss, mit Glycerin angestossen werden.

Syr. calcis lacta-phosphoric., welcher aufgenommen wurde, ist zu concentrirt. 5 Thle. Calciumphosphat sollten in 200 Theilen Syrup enthalten sein, so dass statt 45 Theilen Zucker 110 Theile genommen werden.

Syr. ferri iodati, um denselben längere Zeit unzersetzt aufzubewahren, ist blanker Eisendraht in denselben einzusenken.

Syr. phosphat. compos. p. 142 5 Zeilen von unten lese statt 13 g. 13 Theile.

Die Pharmac. germanica und die Vorarbeiten, welche zur Herausgabe einer neuen deutschen Pharmacopoea gemacht sind, haben diesem Entwurf zu Grunde gelegen. Die Erfahrungen und die Prüfungen der Arzneikörper sind ausschliesslich denselben entnommen. Es ist ein grosser Fortschritt, den unsere überseeischen Collegen machen, indem sie aus sich selbst ein Comité bildeten, um diesen Entwurf auszuarbeiten, der geprüft und kritisirt werden kann, um im verbesserten Zustande der neuen Pharmacopoea zu Grunde zu liegen. Wir Deutsche können die Amerikaner nur beglückwünschen ob dieses Unternehmens, und sie können versichert sein, dass ihre Arbeit und Mühe lohnend sein wird. Möge ein so ausgearbeiteter Entwurf auch unserer neuen Pharmacopoea vorausgehen, so dass wir nicht Fehler zu spät erkennen und Verbesserungen nicht mehr anzubringen sind und die neue Pharmacopoea germanica länger als 8 Jahre ein Gesetzbuch sein kann.

*Bl.*

## Encyclopädie der Naturwissenschaften, von Jaeger u. s. w.

### I. Abth. 9. 10. 11.

In Behinderung des bisherigen Referenten übernimmt Unterzeichneter die Anzeige der weiter erschienenen 3 Hefte, welche mit gleicher, anerkennenswerther Sorgfalt, wie die früher erschienenen, fortgeführt worden. Heft 9 u. 10 sind Fortsetzung des Handbuches der Mathematik. Die Redaction dieses Theiles führt Prof. Schloemilch, die Bearbeitung der Stereometrie und Trigonometrie schliesst in diesem Heft F. Reidt ab, dagegen ist die darstellende Geometrie von R. Heger. Zahlreiche und sehr gute Holzschnitte erläutern den sehr verständlich gegebenen Text.

Die 11. Lieferung ist die 4. des Handwörterbuches der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie und umfasst von dem Buchstaben B Berberi — Byzeres, d. h. Schluss desselben. Ausführlich werden beispielsweise auch die Abstammungen einzelner Völkerschaften besprochen, so Buschmänner, Burjäten, Bulgaren, sodann finden sich natürlich alle in diesen Buchstaben einfallende Namen von Thieren erläutert, auf die gebräuchlichen Bezeichnungen verwiesen oder vollständig beschrieben. Gerade die Vollständigkeit des Materiales zeichnet dieses mühevollen Sammelwerk aus.

*Dr. E. Reichardt.*

## Rebau's Naturgeschichte. 8. Aufl. Lief. 3 — 10.

Es folgen die Säugethiere und Vögel, letztere in der Beschreibung in Heft 10 beginnend, dagegen sind schon zahlreiche und sehr gut ausgeführte Buntkupfer derselben den Heften beigelegt. Was schon früher hervorgehoben wurde, die Verständlichkeit der Beschreibung und der äusserst billige Preis dieses so weitverbreiteten Werkes der Naturkunde, kann jetzt nur von Neuem bestätigt werden und als Empfehlung dienen.

*Rdt.*

## Das neue Buch der Welt 4 — 7. 1880.

Dieses als Familienblatt vielfach verbreitete Journal widmet stets den Naturwissenschaften einen sehr grossen Theil des Inhaltes. Heft 4 enthält Lämmergeier und Muflon, neue Idee über Ursprung der Erdbeben, vom Edelfasan, Heft 5, Campbell's Magnolie (mit bunter Abbildung), die Kokospalme, Freund Staar, Heft 6, der Baummarder, der Gotthardstunnel, Heft 7, die Würg- oder Vogelspinne, Ernte im Meer, der asiatische Elephant in Amerika, dazwischen befinden sich auch grössere Erzählungen von Reisen in Madeira, 196 Tage auf einer schwimmenden Eisscholle u. s. w. Der Inhalt ist belehrend und anregend gleichzeitig.

*Rdt.*

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
14. Band, 3. Heft.  
~~~~~

## A. Originalmittheilungen.

---

### Beiträge zur chemischen und spectroscopischen Prüfung von Rothweinen.

Von Dr. C. Gänge in Jena.

Veranlasst wurde die in Nachfolgendem beschriebene Arbeit durch die Verdächtigung eines rothen Bordeauxweines auf Grund der Spectralproben nach Vogel, nach welchen dieser Wein den Absorptionsstreifen der schwarzen Malvenblüthen geben sollte. An mich erging die Aufforderung, zu prüfen, ob dies wirklich der Fall sei. Zwei namhafte Chemiker in Lübeck und Bordeaux hatten die Farbenechtheit des Weines durch ihre chemischen Untersuchungen constatirt. Meine nächstliegende Aufgabe, eine nochmalige spectroscopische Prüfung, wurde genau nach den Vogel'schen Angaben ausgeführt und ergab, dass sich der Wein völlig rein ohne Beimengung fremder Farbstoffe erwies. Hiernach stehen zwei Urtheile auf Grund ein und derselben Argumente sich direct entgegen! Wer hat nun Recht? Es ist mir unbekannt, von wem das dem meinigen widersprechende Gutachten abgegeben worden ist. So wenig ich dasselbe anerkennen kann, ebenso wenig kann ich verlangen, dass sich dasselbe dem meinigen unterordne. Chemische und spectroscopische Reactionen sind gleich physikalischen Experimenten Fragen an die Natur, die erfolgenden Antworten unfehlbar, vorausgesetzt, dass diese Fragen richtig und in wiederholten Fällen stets unter ganz übereinstimmenden Bedingungen gestellt waren. Sind letztere nicht erfüllt, müssen die Antworten verschieden ausfallen. Ein solcher Fall scheint hier vorzuliegen.

Ich hatte schon früher die Erfahrung gemacht, dass die Vogel'sche Methode, wiewohl im Allgemeinen in allen Angaben zutreffend, mich theilweise im Stich gelassen hatte, wo es sich um Prüfung



junger, noch blauröther Weine handelte. Die in der Färberei verwendeten eigentlichen rothen und blauen Farbstoffe aus Farbhölzern, Anilin etc. liessen sich in kleinster Menge auch in solchem gefärbten Weine nachweisen. Dieselben haben so ausgeprägte chemische Eigenschaften und zeigen so eigenthümliche Absorptionsstreifen im Spectrum, dass diese nicht leicht übersehen werden. Aber die Säfte blauschwarzer Beerenfrüchte und Blüten waren im Spectrum solchen mit denselben gefärbten Weines nicht nachweisbar, weil letzterer auch in reinem Zustande eine ähnliche Absorption gab. Je geringer die Möglichkeit der Unterscheidung wird, desto grösser muss diejenige einer unbegründeten Verdächtigung reiner Weine werden und nicht nur junger, sondern in geringerm Grade auch älterer Weine, in welchen der Farbstoff nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verschieden ist, deren verschiedenartiger Charakter aber durch das Verändern und Ausscheiden der übrigen Bestandtheile bedingt ist, welche wiederum auf die Farbe und Löslichkeit des Farbstoffes von veränderndem Einflusse sind. Die spectroscopischen Proben werden überdies nicht nur mit dem unveränderten Weine, sondern die meisten unter Zusatz chemischer Reagentien vorgenommen, wodurch es fast unmöglich wird, die Beobachtungsbedingungen gleichartig zu erhalten, da weder die Weine quantitativ gleich zusammen gesetzt sind, noch die Reagentien überall gleiche Concentration haben und in gleicher Menge angewendet werden. Man hat daher niemals mit den reinen Farbstoffen allein, sondern zugleich mit andern an Art und Menge ungleichen Stoffen zu thun, welche die Reactionen compliciren und trüben. Die Reindarstellung des Weinfarbstoffes als bestimmtes chemisches Individuum ist noch nicht gelungen. Der unter dem Namen Oenolin bekannte Stoff kommt demselben vielleicht nahe, dürfte diesen Charakter aber noch nicht völlig beanspruchen. Seine chemische Constitution ist noch unbekannt. Die Farbstoffe der Beerenfrüchte und Blüten sind noch weniger untersucht. Die spectroscopische Prüfung allein konnte nicht darauf rechnen lassen, bestimmter ausgeprägte Eigenschaften der Objecte auffinden zu helfen, welche solche sich widersprechende Urtheile über ein und denselben Gegenstand ausschliessen. Dies konnte nur im Vereine mit einer genauen chemischen Untersuchung versucht werden, welche eine directe Vergleichung der Aehnlichkeit wie der Unterschiede der verschiedenen Farbstoffe für sich und in Gemischen mit reinem Weine

gestattete, worauf allen chemischen Reactionen die spectroscopische Prüfung unmittelbar folgte und im Falle später eintretender Farbenveränderungen wiederholt wurde. Diese combinirte Prüfung wurde an folgenden Objecten ausgeführt.

#### Untersuchungsobjecte.

1) Der fragliche Wein (von Herrn G. T. Pflüg jr. in Lübeck). Derselbe ohne Namenbezeichnung aus dem Jahrgange 1874 vom Range eines guten Bürgerweines oder niedern Chateaugewächses ist von mittelstarker hochweinrother Farbe, gut abgelagert und von mildem Geschmacke.

2) Ein durch Gährung aus denselben Trauben gewonnener Most. Die am 21. Oct. 1879 von der Firma S. Möller & Co. in Bordeaux mir übersendeten Trauben aus derselben Lage, welche der Zeit den betreffenden Wein geliefert hatte, sind kurzstielig, kleinbeerig, fast schwarz, mit blauem Reif bedeckt und so süß, dass Weinsäure und Gerbstoff der Schalen beim Essen kaum hervortreten. 600 g. der von den Kähmen abgestreiften Beeren wurden in einem Porzellanmörser zerdrückt und in einem bedeckten Glascylinder der Gährung überlassen. Nach drei Wochen wurde der blauröth gefärbte Most abgelassen, 230 g. durch freiwilliges Ablaufen fast klar und von süßem, würzigen Geschmacke, 190 g. durch Abpressen weniger klar und später stark absetzend, in der Farbe scheinbar dem ersten gleich, von Geschmack herber, als dieser. Der Pressrückstand betrug 155 g. Der Verlust durch Verdunstung an Kohlensäure etc. und Aufsaugung durch das Presstuch war demnach 25 g.

3) Ein Farbstoffextract aus den Beerenschalen derselben Trauben. Die Schalen wurden von den Beeren getrennt und durch leichtes Reiben zwischen den Händen in kaltem Wasser möglichst ausgewaschen, welches keinen Farbstoff auszog. Die schwarzen undurchsichtigen Häute wurden drei Wochen lang mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von 10 % Alkohol und 90 % Wasser, welches mit Weinstein gesättigt war, also etwa 0,4 % desselben gelöst enthielt, macerirt. Die gewonnene Flüssigkeit war fast so stark gefärbt als der Most, aber weniger blau, sondern mehr weinroth.

4) Verschiedene als Gegenprobe dienende Weine aus meinem eignen Keller, welche der Zeit durch mich selber von bestrenom-

mirten Firmen bezogen waren, nämlich 1864er Chât. Leoville Lascaze und 1864er Gasqueton Capberne von Franz Meyer in Hamburg, 1869er Chât. Malescot St. Exupéry, 1870er Chât. Latour de Mons und 1871er Tronquoy - Lalande von P. W. F. Heidorn in Hamburg, ferner von dem hiesigen Vertreter des Hauses Evarist Dupont in Bordeaux einen 1874er St. Emilion und einen billigen 1876er sogen. Medoc.

5) Lösungen der zum künstlichen Weinfärben verwendeten Farbstoffe. Dieselben wurden theils auf dieselbe Weise wie das Extract aus den Traubenschalen durch Ausziehen der lufttrocknen Substanzen mittelst der dort genannten Flüssigkeit oder bei den frischen Früchten (Heidelbeeren, Fliederbeeren) aus den mit 10 % Alkohol versetzten Säften. Von letzteren beiden waren noch drei Jahre alte Säfte von früheren Untersuchungen vorrätzig, welche sich im Vergleiche mit den anderen als sehr wichtig erwiesen.

6) Gemische von Naturweinen oder Most mit den Extracten jener Farbstoffe. Dieselben wurden in verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt und chemisch und spectroscopisch verfolgt, bis zu welchen Grenzen der Verdünnung die einzelnen Farbstoffe nachweisbar waren.

### Chemische Untersuchung.

Die vorgeschlagenen Methoden sind zahlreich, die angewendeten Reagentien theils verschiedenartig, theils ähnlich oder dieselben, die Resultate aber nicht übereinstimmend, bisweilen sogar einander widersprechend. Die Ursachen dieser Verwirrung sind in dem Verkennen oder Nichtbeachten der Eigenschaften des Weinfarbstoffes und des Einflusses der übrigen Bestandtheile des Weines so wie desjenigen der angewendeten Reagentien auf den erstern zu suchen, wie aus Nachfolgendem sich ergeben wird.

I. Methode von Stierlein (s. die Schrift desselben „über Weinfälschung und Weinfärbung“, Bern 1877 bei E. Magran, oder im Auszuge Wagner's Jahresber. über d. Leist. d. chem. Techn. 1875, Bd. XXI, Seite 841 — 847). Dieselbe charakterisirt sich dadurch, dass die Farbstoffe auf einem Niederschlage von Chlorblei fixirt werden, welcher dieselben nur an bestimmte Lösungsmittel wieder abgibt und daher vorher alle löslichen störenden Beimengungen durch ein anderes Lösungsmittel auszuwaschen erlaubt. Hierdurch werden reinere Farbstofflösungen erlangt. Besondern

Werth für Weinuntersuchungen hat diese Methode dadurch, dass von diesen gefärbten Chlorbleiniederschlägen Alkohol in neutralem Zustande nur den rothen Weinfarbstoff vollständig auszieht und reines weisses Chlorblei zurücklässt, während die Niederschläge des letztern mit sämmtlichen anderen Farbstoffen nicht durch Alkohol entfärbt werden. Das Nähere, in welcher Weise dies ausgeführt wird, würde hier zu weit führen. Es genügt, zu constatiren, dass ich durch meine Versuche die Angaben von Stierlein bestätigt fand. Der fragliche Wein sowohl als meine oben genannten Weine erwiesen sich sämmtlich rein, indem sie weisses Chlorblei zurückliessen und schön weinroth gefärbte alkoholische Lösungen gaben, welche sowohl die bekannten chemischen Reactionen als die von Vogel angegebenen spectroscopischen Merkmale für reinen Wein zeigten. Ein Unterschied fand nur in der Schnelligkeit des Entfärbens des Chlorbleis statt. Bei den jüngeren farbstoffreicheren Weinen war ein öfter wiederholtes Destilliren und Deplaciren vermittelst des Alkohols als bei den älteren und farbstoffärmeren Weinen nöthig. Bei dem dunkelfarbigem Most wollte es gar nicht ganz gelingen und da der Anfangs violettrothe Niederschlag schliesslich blaviolett blieb, lag die Vermuthung nahe, dass die zur Bildung von Chlorblei verwendete Salzsäure nicht ausgereicht hatte, die ganze Menge des Farbstoffes in den sauren einzig in Alkohol löslichen Zustand zu versetzen (der alkalische blaue Farbstoff ist ganz unlöslich in Alkohol). Ein auf den Niederschlag gegossener Tropfen Salzsäure bestätigte dies. Der Niederschlag wurde jetzt hochroth und gab den Farbstoff bei fortgesetztem Destilliren an den durchfliessenden Alkohol völlig ab. Ein ganz analoges Verhalten zeigten der 1876er und 1879er Heidelbeer- und Fliedersaft. Auch hier waren die Niederschläge der neuen Säfte dunkler und blauer als die der alten und gaben den löslichen Theil des Farbstoffes langsamer an den Alkohol ab. Durch den Versuch beim Moste belehrt, versuchte ich auch hier einen Zusatz von Salzsäure und mit demselben Erfolge. Durch Salzsäurehaltigen Alkohol liess sich der Farbstoff aus dem Chlorblei völlig ausziehen. Dies verräth eine grosse Aehnlichkeit zwischen den Farbstoffen in den blauen Trauben, den Heidelbeeren und den Fliederbeeren.

Die andern Farbstofflösungen und Gemenge derselben mit Wein verhielten sich den Angaben von Stierlein entsprechend in den

Farben der Chlorbleiniederschläge und den bekannten chemischen und spectrokopischen Merkmalen ihrer Lösungen.

II. Methode von Gautier (s. Wagner, Jahresber. ü. d. L. d. chem. Techn. Bd. XXII, Seite 812—829, 1876). Diese mir als zuverlässig empfohlene Methode kann ich als solche bestätigen, wenn dieselbe auch mit einfacheren Mitteln und weniger Zeitaufwand dasselbe Ziel erreichen könnte. Die erste Tabelle I. ist für flaschenreife Weine verwendbar. Sie zeigt in 14 Längsspalten ebenso viele chemische Reactionen auf je 25 verschiedene Flüssigkeiten, nämlich reinen Wein, 12 Extracte fremder Farbstoffe und Gemenge von diesen mit Wein. Die Extracte waren erhalten aus Fernambukholz, Campechholz, Cochenille, Fuchsin, Kermesbeeren, schwarzen Malvenblüthen, rothen Rüben, zweien Fliederarten (*Sambucus niger* und *S. ebulus*), Rainweidenbeeren (*Ligustrum vulgare*), Heidelbeeren und Indigo. Von den genannten standen mir Kermesbeeren (*Phytolacca*) und *Sambucus ebulus* nicht zu Gebote. Die Tabelle II. ist nur für 3 bis 6 Monate alte Weine anwendbar, welche hier nicht vorlagen.

Die Untersuchung nach Tabelle I. erwies den fraglichen Wein als frei von fremden Farbstoffen, ebenso meine Weine und liess in allen Fällen die absichtlich zugesetzten Farbstoffe erkennen. Der gleichfalls dieser Prüfung unterzogene Most und Weinbeerschalen-auszug verhielten sich im Allgemeinen dem Weine ähnlich, gaben aber viel intensiver gefärbte Niederschläge und Flüssigkeiten. So weit dieselben roth waren, neigten sie stark in's Violett und näherten sich überhaupt allen Farbentönen, welche bei den Reactionen der Beerenfrüchte und Malvenblüthe erhalten worden waren. Namentlich galt dies wiederum beim Vergleiche der flaschenreifen Weine mit den älteren Säften und des Mostes und Weinbeerschalen-extractes mit den jüngern Säften. Die grösste Aehnlichkeit fand zwischen Most und Heidelbeersaft statt, was abgesehen von dem Farbstoffe sich aus der Aehnlichkeit der übrigen Bestandtheile derselben erklärt, in welcher keine andere Frucht den blauen Trauben so verwandt ist. Weiter unten werde ich zeigen, wie das spectrokopische Verhalten ganz dem entsprechende Aehnlichkeit und Verschiedenheiten zeigt. Als Belege für die chemischen Reactionen führe ich nur die hervorragendsten derselben an:

Tabelle I. nach Gautier.

Reagentien.	A.	B.	C. u. D. (Farben gleich nach dem Zu- satze). C. Natriumbi- carbonat D. Ammoniak.	G.	H.	N.
	Natriumcar- bonat.	dasselbe beim Kochen.		Borax.	Alaun und Natriumcar- bonat.	Aluminium- Acetat.
Wein aus Lübeck und meine Weine.	blaugrün.	entfärbt.	graugrün.	entfärbt.	bläulichgrün.	gelbroth.
1876er Heidelbeer-Saft.	blaugrün.	fast entfärbt.	graugrün.	fast entfärbt.	bläulichgrün.	gelbroth.
1876er Fliederbeer-Saft.	blaugrün.	fast entfärbt.	graugrün.	fast entfärbt.	bläulichgrün.	gelbroth.
1879er Most.	blauroth.	braun.	violettblau.	lilaroth.	blauviolett.	violettroth.
1879er Traubenschalen-Extract.	violettroth.	gelbbraun.	violett.	grauroth.	grauviolett.	violettroth.
1879er Heidelbeer-Saft.	violett.	eisenrostfarbig.	violett.	rosa.	grauviolett.	violettroth.
1879er Fliederbeer-Saft.	violett.	eisenrostfarbig.	violett.	stark rosa.	violett.	violettroth.
1879er Malvenblüthen-Extract.	violett.	eisenrostfarbig.	braunviolett.	röthlich.	violettgrau.	violettroth.

Gautier hat sich bemüht, die Farbennüancen seiner Reactionen möglichst genau zu bezeichnen. Diese sind aber theilweise schwer zu definirende Mischfarben, von denen viele überdies Dichroismus zeigen. Um nicht von dem durch die Begränzungsflächen der Flüssigkeit zurückgeworfenen andersfarbigen Lichte gestört zu werden, muss man stets nur das durchfallende Licht beobachten und auch dieses stets nur unter den gleichen Bedingungen. Jede künstliche Beleuchtung ist untauglich, weil gewisse Farben ganz oder zum Theil in derselben fehlen. Am besten beobachtet man im zerstreuten Tageslichte gegen eine weisse Wand oder in weissen Porzellangefässen, welche beide so viel Licht reflectiren und durch die Flüssigkeit hindurchlassen, dass das von der dem Beobachter zugewendeten Fläche der Flüssigkeit zurückgestrahlte Licht dagegen verschwindet und unsichtbar wird. Die Gautier'sche Methode hat die mühevollen Arbeit ihres Autors insofern belohnt, als sie, wenn auch nicht aus jeder einzelnen Reaction, so doch durch den Vergleich der gesammten Erscheinungen den Charakter des reinen Weines, so wie denjenigen der anderen färbenden Substanzen erkennen lässt. Eine Gefahr ihrer Anwendung namentlich in den Händen Ungeübter liegt in der Feststellung der Quantität der verwendeten Reagentien. Gautier hat dies sicher nicht verkannt, er selber lässt z. B. Tabelle I. A. und G. je nach dem Säuregehalte der zu prüfenden Flüssigkeit dem Reagens einen Spielraum von 3 bis 5 ccm. Betrachtet man aber die von A. bis P. verwendeten Reagentien, so sieht man, dass dieselben in ihrer Wirkung fast sämtlich Säure bindend sind und kommt daher viel darauf an, ob ihre Menge ausreicht, um die vorhandene Säure theilweise, vollständig oder überschüssig zu sättigen, da bekanntlich diese wie die meisten Pflanzenfarbstoffe im basischen, neutralen oder sauren Zustande ganz verschiedene Farben zeigen. Die Farbstoffe der blauen Weintrauben, der Beeren von Heidelbeere, Flieder, Rainweide und der Malvenblüthe (welche wahrscheinlich sämtlich aus Chlorophyll hervorgegangen sind, da sie in den Anfangsgrünen, dem Lichte zugewendeten, äusseren Pflanzentheilen entstehen) sind in saurer Lösung roth, in neutraler blau und in alkalischer grün mit abweichenden Nüancen je nach den betreffenden Stammpflanzen. Bei allen Reactionen müssen diese drei Stadien wohl berücksichtigt werden und lassen sich sowohl die Flüssigkeiten als die niedergeschlagenen Lacke (durch Blei, Thonerde etc.) durch

abwechselnde Anwendung von Essigsäure und Ammoniak in allen drei Zuständen herstellen. Farbstoffe dieser Art, welche mit einander verglichen werden sollen, müssen sich in Lösungen von einem und demselben dieser drei Sättigungszustände befinden. Wo dies nicht der Fall ist, sind Irrthümer unvermeidlich. Ebenso steht die verschiedene Menge des vorhandenen Farbstoffes, wo es sich um chemische Einwirkung der Reagentien auf denselben handelt, der Feststellung der letzteren auf eine bestimmte Menge entgegen, sondern muss dieselbe durch vorsichtiges Versuchen in jedem einzelnen Falle erprobt werden. Most und junger Wein enthalten mehr Farbstoff als flaschenreife oder gar alte abgelagerte Weine. Für andere Farbstofflösungen gilt dasselbe. Ich machte in der That die zwifache Erfahrung, dass einerseits mit der vorgeschriebenen Menge des Reagens nicht immer die angegebenen Erscheinungen eintraten, sondern eine grössere Menge desselben dazu nöthig war, anderseits, dass die vorgeschriebene Menge mehr erreichte, als sie sollte, statt einer Farbenveränderung eine völlige Entfärbung, z. B. wurde der fragliche Wein durch die vorgeschriebene Menge Borax (Tabelle I. G.) sogleich entfärbt, während ein geringerer Zusatz denselben rosa färbte, wie Gautier angiebt.

III. Erdmann's Versuch. Erdmann in Ottensen glaubte auf Grund seiner Versuche (s. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. Berlin 1878, Bd. XI, S. 1870) den Weinfarbstoff durch Chlorwasserstoff in zwei verschiedene Farbstoffe gespalten zu haben, einen in Amylalkohol löslichen, violetten, durch Ammoniak grün werdenden und einen in Wasser löslichen, gelbrothen, durch Ammoniak blau werdenden Farbstoff. Er fordert andere Chemiker auf, diesen Versuch auf andere Farbstoffe auszudehnen. Die Nachweisbarkeit des blau werdenden Farbstoffes hörte mit zunehmendem Alter auf, während der in Amylalkohol lösliche, grün werdende Farbstoff in den älteren Weinen nachbleibt.

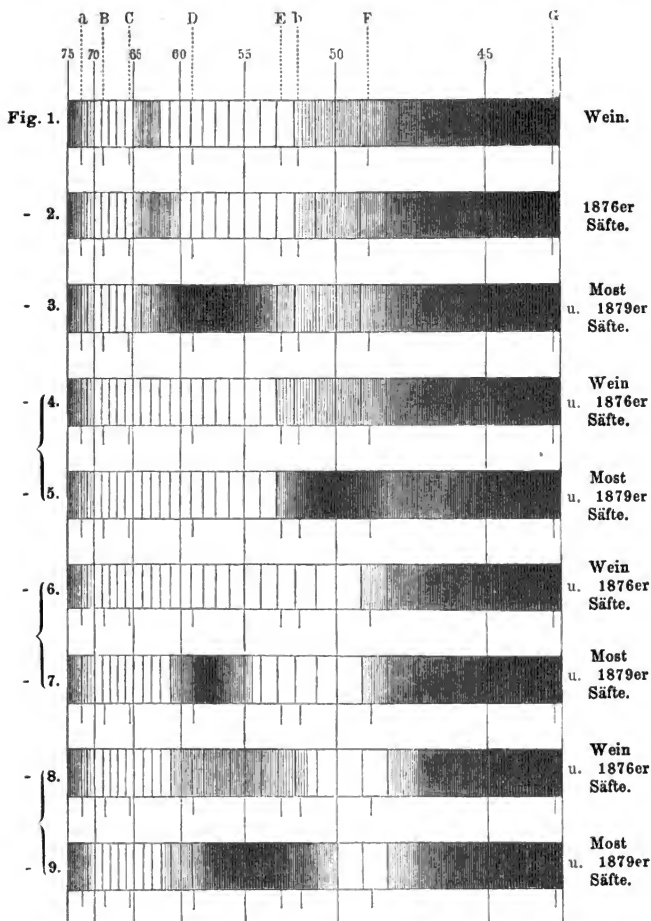
Meine Versuche mit Most und Wein bestätigten dieses Verhalten. Ebenso erhielt ich mit den Farbstoffen der Beerenfrüchte und Blüthen analoge Erscheinungen und auch hier wieder Belege für das ähnliche Verhalten der flaschenreifen Weine und der alten Fruchtsäfte einerseits und das des Mostes und der jungen Säfte anderseits. Im Uebrigen gewann ich durch diese Methode keine neuen charakteristischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Wein und anderen Stoffen.



### Spectroskopische Untersuchung.

Die zum Färben des Weines üblichen Stoffe kann man in zwei Classen eintheilen: 1) in untrüglich chemisch und spectroscopisch nachweisbare, welche entweder selbst in altem Weine aufgelöst bleiben oder in dem Flaschenabsatze nach dem Ablagern zu finden sind. Diese Stoffe sind: Fuchsin, Cochenille, Carmin, Sandel-, Fernambuk- und Campeche-Holz, Alkanna- und Ratanha-Wurzeln, Indigo. Die bekannten Eigenschaften derselben übergehe ich. 2) Die Farbstoffe der Beerenfrüchte und Blüthen. Dieselben lassen sich stets nachweisen, sobald sie in frischem Zustande als Auffärbungsmittel flaschenreifer Weine benutzt worden sind. Dagegen schon bei der Gährung zugesetzt, werden diese Stoffe mit zunehmender Entwicklung und Ablagerung des Weines immer schwieriger, schliesslich in altem Weine spectroscopisch wenigstens gar nicht mehr nachweisbar, da die Farbstoffe derselben demjenigen des Mostes zu ähnlich sind und denselben Veränderungen unterliegen, wie dieser. Vogel behauptet dies auch gar nicht. In seinem Lehrbuche über Spectralanalyse sagt er ausdrücklich: Seite 290, § 203. Reiner vergohrener Rothwein unterscheidet sich in seinen Reactionen nicht unwesentlich von reinen unvergohrenen Farbstoffen der Beeren. Seite 294: Junge Rothweine geben mit Ammoniak einen ähnlichen Absorptionsstreifen als jene. Seite 293, Fig. 111, i und Seite 296, Fig. 112, 1 zeigen für Malvenblüthen und Weinbeerenextract fast das gleiche Spectrum.

Schon Eingangs wurde erwähnt, dass der fragliche Wein, nach Vogel's Methode geprüft, sich rein erwies. Das charakteristische Spectrum desselben in der richtigen Verdünnung mit Ammoniak versetzt ist in Fig. 1 ersichtlich. Fig 2 zeigt das wenig von dem des Weines unterschiedene Spectrum des 1876er Heidelbeersaftes und Fliedersaftes, Fig. 3 dagegen den Typus der viel stärker absorbirenden, nicht sehr unter einander abweichenden Spectra des Mostes, Traubenschalenauszeuges und der Extracte aus Heidelbeeren, Fliederbeeren und Malvenblüthe vom selbigen Jahrgange 1879. Die Unterschiede sind bedingt durch die Menge des vorhandenen Farbstoffes, durch das Verhältniss desselben zur Säuremenge und durch die Anwesenheit anderer gelöster Stoffe, von denen namentlich die an der Luft in alkalischer Lösung braun werdende Gerbsäure in Betracht kommt. Selbst die farblosen gelösten Stoffe: Zucker, Salze, Säuren,



beeinflussen den Brechungsexponenten der Flüssigkeit und bewirken eine geringe Verschiebung der Absorptionsstreifen. Da diese Verhältnisse in keinem der Objecte qualitativ und quantitativ dieselben sind als in den übrigen, so ist nicht zu controlliren, wie grossen Antheil dieselben an der Absorption nehmen und wie viel auf Rech-

nung des reinen Farbstoffes kommt. Ueber das Letztere ist erst dann ein Urtheil über die Gleichheit oder Verschiedenheit mancher Pflanzenfarbstoffe zu erwarten, wenn es gelungen sein wird, dieselben rein abzuscheiden und unter gleichen Verhältnissen zu prüfen. Bei meinen spectrokopischen Prüfungen der bei den Gautier'schen Reactionen erhaltenen Flüssigkeiten habe ich keine neuen charakteristischen Absorptionsstreifen für Wein und andere Stoffe gefunden. Fig. 4 und 5 zeigt die Absorption nach Tabelle I. C., wo durch Sättigen vermittelst Natriumbicarbonats möglichste Neutralisation erreicht war. Fig. 6 und 7 nach G. nach Zusatz von Boraxlösung das Spectrum. Aluminium-Acetat nach N. verhielt sich ähnlich wie diese, nur war das von 50 bis 60 der Scala reichende Absorptionsband, welches in Fig. 6 ganz fehlt, hier für den Wein und die älteren Säfte in schwachem Grade vorhanden, in dem Moste und den jüngeren Säften je nach der Intensität ihrer Farbe stärker ausgeprägt, Fig. 7 ähnlicher. Fig. 8 und 9 zeigt die Wirkung von Alaun mit alkalischer Aluminiumlösung nach O. Bei allen genannten Spectralbeobachtungen sind die Aehnlichkeit der verglichenen Stoffe ebenso in die Augen fallend als die Unterschiede, welche die Veränderung durch das Alter bewirkt.

---

### Nachtrag.

Am Schlusse meiner Arbeit mit der Zusammenstellung der Resultate beschäftigt, wurde ich auf eine werthvolle Arbeit im Archiv der Pharmacie, 216. Bd., Heft 2, von Ad. Andrée aufmerksam. Dieselbe liefert „Studien über die Farbstoffe der Wein- und Heidelbeeren, so wie über die künstliche Färbung der Rothweine.“ Mehrjährige Erfahrungen über Weinuntersuchungen für ein grosses Bremer Bordeauxweinimporthaus hatten ihm die Unzulänglichkeit der bisher empfohlenen Methoden bewiesen. Mit scharfem kritischen Blicke macht er in seiner Schrift auf die fehlerhaft angestellten und überflüssigen Reactionen aufmerksam, behält die brauchbaren bei, verbessert und vereinfacht dieselben und kommt zu dem Resultate, dass die Farbstoffe der blauen Trauben und der Heidelbeeren nicht nur ähnlich, sondern ein und derselbe sind. Ich hatte weder Veranlassung noch Zeit, Andrée's Versuche practisch zu wiederholen. Meine eigenen Erfahrungen berechtigten mich aber,

die Richtigkeit jener auch ohnedies anzuerkennen, da sie nicht allein mit denselben übereinstimmen, sondern in der richtigen Deutung und Anwendung von denselben übertroffen werden. Fortan wird es vergeblich sein, den Farbstoff des Weines von dem der Heidelbeeren chemisch und spectroscopisch unterscheiden zu wollen. Wo Unterschiede unter gleichen Bedingungen sich finden, müssen diese auf andere Bestandtheile zurückgeführt werden, was nur auf chemischem Wege ermittelt werden kann. Im Heidelbeersafte wird man auf diese Weise Citronensäure finden, welche nach Mulder und Scheele in keinem Rothweine vorkommt.

Der Erdmann'sche Spaltungsversuch des Weinfarbstoffes erscheint nach Andrée's Arbeit vergeblich. Alle Erscheinungen desselben lassen sich durch Annahme eines einzigen Farbstoffes erklären, welcher in den beiden Lösungsmitteln, Amylalkohol und Wasser, in verschiedener Menge enthalten war und sich nach der Einwirkung des Ammoniaks in zwei verschiedenen Stadien der Sättigung befand. Diese Fehlerquelle würde vermieden sein, wenn in dem Fundamentalversuche II. a. nicht concentrirtes, sondern wie in II. b. verdünntes Ammoniak mit Vorsicht würde verwendet worden sein. Bei a. hätte das letztere gewiss auch die blaue und erst nach Uebersättigung die grüne Farbe erzeugt.

Jena, 1. April 1880.

---

## **Abhängigkeit der Litermaasse von dem Material derselben, ein Beitrag zu den Principien der Eichordnung.**

Von Dr. G. Dahm in Bonn.

In der Maass- und Gewichtsordnung für den Norddeutschen Bund heisst es im Artikel 3: „Die Einheit ist der tausendste Theil des Kubikmeters und heisst das Liter“ und im Artikel 6: „Die Einheit des Gewichtes bildet das Kilogramm. Es ist das Gewicht eines Liters Wasser bei 4 Grad des hunderttheiligen Thermometers“ (im luftleeren Raume gewogen). Nun ist im Artikel 2 ein bestimmter Maassstab als Urmaass und im Artikel 5 ein bestimmtes Gewichtsstück als Urgewicht festgesetzt, so dass wir also Meter und

Kilogramm als ein für allemal feststehende Grössen betrachten können. Es scheint nun auf den ersten Blick beinahe, als ob es bei der obigen Bestimmung gleichgültig sei, aus welchem Material ein Litergefäß gefertigt sei, oder mit anderen Worten, dass die einfache Beziehung zum Kubikdecimeter =  $\frac{1}{1000}$  Kubikmeter und zum Kilogramm immer vorhanden sei, gleichviel ob ein Litergefäß aus Kupfer, Messing, Zinn, Eisen oder Glas gefertigt sei. Dem ist jedoch keineswegs so. Denn die Normaltemperatur der Masse liegt, wie auch Artikel 2 der M.- und G.-Ordnung sagt, bei der Temperatur des schmelzenden Eises, und wenn also Gefässe aus Kupfer, Messing, Zinn, Eisen oder Glas einen Inhalt von einem Kubikdecimeter haben sollen, so sollen sie diesen bei 0 Grad haben, und stimmen dieselben also bei 0 Grad vollständig mit einander überein. Nun nimmt ein Kilogramm Wasser von 4° C. denselben Raum in einem Gefässe von Kupfer wie in einem solchen von Messing, Zinn, Eisen oder Glas ein; wenn diese Gefässe also alle ein Kilogramm Wasser von 4° C. fassen sollen, so müssen dieselben auch alle bei 4° C. denselben Rauminhalt haben.

Diese Gefässe aus verschiedenem Material hätten demnach bei 0° alle dieselbe Grösse A und bei 4° alle dieselbe Grösse B, das aber wäre nur möglich, wenn Kupfer, Messing, Zinn, Eisen und Glas etc. alle denselben Ausdehnungscoefficienten hätten. Da dieses nun nicht der Fall ist, so folgt daraus, dass, wenn die Gefässe aus verschiedenem Material bei 0° einen Inhalt von einem Kubikdecimeter haben sollen, so können dieselben nicht alle bei 4° C. ein Kilogramm Wasser fassen; und umgekehrt, wenn dieselben alle bei 4° C. ein Kilogramm Wasser fassen sollen, so können dieselben nicht alle bei 0° einen Inhalt von einem Kubikdecimeter haben.

Die idealste Auffassung des Liters, bei welcher scheinbar die Beziehung des Liters einestheils zur Volumeinheit, andernteils zur Gewichtseinheit unabhängig von einem bestimmten Material gewahrt erscheint, lässt sich in dem Satze ausdrücken: Der Raum, den ein Kilogramm Wasser von 4° C. einnimmt, ist gleich einem Kubikdecimeter. Allein auch diese Auffassung ist nicht möglich, denn dieser Raum ist ja völlig identisch mit dem Rauminhalte eines Gefässes aus beliebigem Material, welches bei 4° C. ein Kilogramm Wasser fasst. Es würden also auch die Gefässe aus verschiedenstem Material, welche bei 4° C. ein Kilogramm Wasser fassen, bei eben

dieser Temperatur genau einen Inhalt von einem Kubikdecimeter haben. Die Uebereinstimmung der kubischen Maasse, folglich auch der linearen Maasse würde also bei  $4^{\circ}$  C. stattfinden, oder es wäre die Normaltemperatur für die Maasse nicht  $0^{\circ}$ , sondern  $4^{\circ}$  C. Fragen wir nun, ist denn keine einfache Beziehung zwischen der Volumeinheit, dem Kubikdecimeter, und der Gewichtseinheit, dem Kilogramm, vorhanden? Doch, aber nur für ein Material von einem bestimmten Ausdehnungscoefficienten, für dasjenige Material nämlich, welches zur Anfertigung des ersten Liters gedient hat, von welchem letzteren alsdann das Kilogramm abgeleitet wurde. Diese Beziehung und überhaupt der richtige Begriff des Liters wird uns am besten klar, wenn wir verfolgen, wie das Liter von der Längeneinheit, und das Kilogramm von dem Liter ursprünglich abgeleitet wurden. Nachdem die Längeneinheit in Gestalt eines Platinstabes, dessen Länge bei  $0^{\circ}$  ein Meter heissen sollte, fixirt war, schritt man zur Anfertigung des ersten Litermaasses, welches technischer Schwierigkeiten halber nicht als Hohlmaass, sondern als massiver Körper ausgeführt wurde. Man fertigte einen Messingcylinder, der bei  $0^{\circ}$  genau einen Kubikdecimeter Inhalt hatte, indem man demselben eine Höhe von 0,1 m und einen Durchmesser von 112,838 mm gab. Man bestimmte alsdann den Gewichtsverlust, den dieser Messingcylinder beim Einsenken in Wasser von  $4^{\circ}$  C. erlitt, und nachdem man noch die Reduction auf den luftleeren Raum vollzogen, nannte man das Gewicht, welches den Gewichtsverlust des Messingcylinders in Wasser von  $4^{\circ}$  C. gegen das Gewicht desselben im luftleeren Raum ausdrückte, ein Kilogramm. Da das Volumen des Messingcylinders bei  $4^{\circ}$  C. offenbar ein grösseres war als das bei  $0^{\circ}$ , so nahm auch das von demselben bei  $4^{\circ}$  C. verdrängte Wasser einen grösseren Raum als ein Kubikdecimeter ein, und es ist der häufig gebrauchte Ausdruck, ein Kubikdecimeter Wasser wiegt bei  $4^{\circ}$  C. im luftleeren Raume ein Kilogramm, nur ein ungenauer. Nehmen wir den kubischen Ausdehnungscoefficienten des zu dem Ur-litermaasse verwandten Messings zu 0,0000565 an, so war das Volumen desselben bei  $4^{\circ}$  C. um 0,226 Kubikcentimeter grösser als bei  $0^{\circ}$ . Man hat schon oft die Frage experimentel zu lösen gesucht, ob das Gewicht eines Kubikdecimeters Wasser von  $4^{\circ}$  C. im luftleeren Raume wirklich genau gleich einem Kilogramm sei. Diese Frage scheint mir falsch gestellt, und deshalb eine richtige Antwort auch nicht möglich zu sein. Die Frage würde vielleicht

richtiger so lauten: Welchen Ausdehnungscoefficienten muss ein Körper besitzen, der bei  $0^{\circ}$  ein Volumen von einem Kubikdecimeter hat und bei  $4^{\circ}$  C. ein Kilogramm Wasser verdrängt.

Wie wir sehen, hatte das Urliter eine doppelte Relation, bei  $0^{\circ}$  die zur Volumeinheit, dem Kubikdecimeter, bei  $4^{\circ}$  die zur Gewichtseinheit, dem Kilogramm. Es ist sehr zu bedauern, dass man nicht für die letztere dieselbe Normaltemperatur wie für die erstere angenommen hat, es wäre dann für Litergefässe aus den verschiedensten Materialien bei der Normaltemperatur stets sowohl die einfache Beziehung zur Volumeinheit, wie auch die zur Gewichtseinheit vorhanden gewesen. Wie die Sache aber nun einmal liegt, so muss man für Gefässe aus anderem Material als dem des Urliters entweder die eine oder die andere Beziehung fallen lassen. Man muss sich also entscheiden, entweder man bringt die Litergefässe in Uebereinstimmung mit dem Urliter bei  $0^{\circ}$ , dann haben alle bei  $0^{\circ}$  einen Kubikdecimeter Inhalt, es fällt aber die wichtigste Beziehung, die des Wasserinhaltes bei  $4^{\circ}$  C. zum Kilogramm fort; oder man bringt die Litergefässe bei  $4^{\circ}$  in Uebereinstimmung mit dem Urliter, so dass dieselben bei dieser Temperatur ein Kilogramm Wasser (im luftleeren Raume gewogen) fassen, dann aber können dieselben nicht alle bei  $0^{\circ}$  einen Kubikdecimeter Inhalt haben.

Die Normal-Eichungs-Commission schliesst sich bei allen Bestimmungen über die Normale auf das Strengste den Grundprinzipien des metrischen Systems an. Sehen wir also zu, wie dieselbe den Begriff des Liters auffasst, resp. welche Beziehung nach derselben das Liter zum Kilogramm hat. Erörtern wir diese Frage hier nicht um der Kritik willen, sondern um des allgemeinen Interesses willen, welche diese Frage besonders gegenwärtig hat, wo eine neue Eichordnung in Berathung steht. Im Circular 12, die Prinzipien der Eichordnung enthaltend, heisst es Seite 28 . . . . „In diesem Sinne hat es auch gar keine Schwierigkeit, durch Rechnung mit Hülfe der hinreichend genau zu ermittelnden kubischen Ausdehnungscoefficienten von Maassgefässen die Wägungsergebnisse von Wasserfüllungen beliebiger, nicht zu hoher, Temperatur so zu berechnen, dass z. B. ein Normal-Litermaass grade bei  $0^{\circ}$  demjenigen Raumgehalt entspricht, welchen ein Kilogramm dichtesten destillirten Wassers, im leeren Raume gewogen, einnehmen würde. Hierdurch aber ist die formelle Consequenz in Betreff der erforderlichen Identität der Normal-Temperatur der kubischen und der

linearen Maasse vollständig gesichert. Hierzu möchte ich folgendes bemerken: Der Raum, den ein Kilogramm dichtesten destillirten Wassers im luftleeren Raume gewogen einnimmt, ist kein Kubikdecimeter, weil sonst die Normaltemperatur der Längenmaasse, wie oben gezeigt, nicht  $0^{\circ}$ , sondern  $4^{\circ}$  sein müsste; der Satz der N. E.-Kommission könnte also nur richtig sein, wenn in Bezug auf die absolute Grösse der Längenmaasse die Normaltemperatur  $4^{\circ}$  mit der von  $0^{\circ}$  völlig gleichbedeutend wäre, wenn also bei den verschiedensten zu Maassgefässen Verwendung findenden Substanzen von  $0^{\circ}$  bis  $4^{\circ}$  gar keine Ausdehnung stattfände. Da sich aber alle festen Körper von  $0^{\circ}$  bis  $4^{\circ}$  ausdehnen, so beruht die Berechnung des Rauminhaltes eines Normal-Litermaasses in der von der N. E.-Kommission angegebenen Weise auf falschen Voraussetzungen und ist deshalb nicht richtig.

Wenn wir die entschieden wichtigste Beziehung des Liters, die zum Kilogramm festhalten wollen, dann dürfen wir die richtige Grösse der Litermaasse nicht bei  $0^{\circ}$ , sondern bei  $4^{\circ}$  C. setzen. Dass dann die einfache Beziehung des Liters zur Längeneinheit nicht mehr in aller Strenge vorhanden sein kann, ist oben gezeigt worden, allein bei der Unvollkommenheit unsrer Mittel, den Rauminhalt der Gefässe durch lineare Ausmessungen zu ermitteln, wird die letztere für die Verkehrsmaasse doch noch immer mit genügender Annäherung vorhanden sein. Es ist übrigens selbstverständlich, dass wir bei dieser Definition eines Litermaasses bei der Berechnung des Fassungsraumes desselben bei anderen Temperaturen als  $4^{\circ}$  C. die Ausdehnung des Gefässes durch die Wärme nicht von  $0^{\circ}$ , sondern von  $4^{\circ}$  C. an in Rechnung ziehen müssen. Es geschieht diese Berechnung am einfachsten und verständlichsten, indem man zunächst das Gewicht des Füllwassers von der Temperatur  $t$  aus dem scheinbaren Volumen desselben bei dieser Temperatur für den luftleeren Raum ableitet, und dann erst die Correction für die Wägung in der Luft anbringt.

Z. B. das wahre Volumen des Wassers bei  $4^{\circ}$  C. = 1 gesetzt, ist dasselbe bei  $20^{\circ}$  C. nach Despretz = 1,00179. Ein Liter Wasser von  $4^{\circ}$  C. würde also in einem Litergefässe aus Glas bei  $20^{\circ}$  C. einen Raum von 0,00179 Liter einnehmen, wenn das Gefäss selbst sich nicht ausdehnte, dasselbe also auch bei  $20^{\circ}$  C. seine richtige Grösse hätte. Da aber das Glasgefäss von  $4^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  sich ebenfalls ausdehnt, so messen wir in einem Glasgefäss das Volumen



des Wassers bei  $20^{\circ}$  nicht in wirklichen Litern sondern in scheinbaren Litern, d. h. in Litern von der Grösse, wie sie durch den Rauminhalt eines Litermaasses aus Glas bei  $20^{\circ}$  C. ausgedrückt wird. Es ist nun offenbar, dass das in scheinbaren Litern ausgedrückte Volumen des Wassers, multiplicirt mit der in Theilen des wahren Liters angegebenen Grösse des scheinbaren Liters, das Volumen des Wassers in wahren Litern ergeben muss. Wir können also auch das scheinbare Volumen des Wassers aus dem wahren Volumen desselben und dem Volumen des Gefässes berechnen, wenn diese beiden letzteren Daten bekannt sind; es ergibt sich nämlich alsdann das Volumen in scheinbaren Litern, indem man das in wahren Litern ausgedrückte Volumen dividirt durch die Grösse eines scheinbaren Liters bei der betreffenden Temperatur. Die letztere Grösse lässt sich mit Hülfe der bekannten oder ermittelten Ausdehnungscoefficienten berechnen. Der kubische Ausdehnungscoefficient des Glases ist nach Kopp 0,000026, wobei das Volumen desselben bei  $0^{\circ}$  gleich 1 gesetzt ist; für vorliegenden Zweck aber können wir überhaupt ohne merklichen Fehler die bekannten Ausdehnungscoefficienten der festen Körper auch unter der Annahme benutzen, dass das Volumen derselben bei  $4^{\circ}$  C. gleich 1 sei, die Rechnung wird dadurch vereinfacht. Es hat also demnach ein bei  $4^{\circ}$  C. richtiges Litermaass aus Glas bei  $20^{\circ}$  C. einen Rauminhalt von  $1 + 16 \cdot 0,000026 = 1,000416$  wahren Litern, und nach dem eben gesagten wird sich das Volumen eines Liters Wasser von  $4^{\circ}$  C. in gläsernen Maassgefässen bei  $20^{\circ}$  C. zu  $\frac{1,00179}{1,000416} = 1,001373$  (scheinbaren) Litern ergeben. Diese 1,001373 Liter wiegen im luftleeren Raume 1000 g., folglich 1 Liter  $\frac{1000}{1,001373} = 998,629$  g. Geschieht nun die Wägung in der Luft etwa bei 760 mm Barometerstand und  $15^{\circ}$  C. Lufttemperatur, von welcher ein Liter 1,223 g. wiegt, und unter Anwendung von Messinggewichten, deren spec. Gewicht = 8, so wird der scheinbare Gewichtsverlust des Liters Wasser in der Luft 1,223 g. betragen. Der Gewichtsverlust eines Kilogrammstückes von Messing ist  $\frac{1,223}{8} = 153$  mg., und diesen können wir auch für den Gewichtsverlust der 998,629 g. in Messinggewichtsstücken ansetzen, da der eines Grammstückes ja nur 0,15 mg. beträgt. Das Liter Wasser verliert

also  $1,223 - 0,153 = 1,070$  g. mehr an Gewicht als die dasselbe im luftleeren Raume aufwiegenden Messinggewichtsstücke; wenn wir also von den Messinggewichten 1,07 g. wegnehmen, so wird das Gleichgewicht in der Luft hergestellt sein. Ein Liter Wasser von  $20^{\circ}\text{C.}$ , abgemessen mit einem gläsernen Litermaasse, wiegt also in der Luft bei 760 mm Barometerstand und  $15^{\circ}\text{C.}$  Lufttemperatur  $998,629 - 1,07 = 997,559$  g.

Auf diese Weise ist nun folgende kleine Tabelle berechnet. Kolonne I. giebt das Volumen des Wassers in wahren Litern bei verschiedenen Temperaturen nach Despretz an, das Volumen bei  $4^{\circ}\text{C.} = 1$  Liter gesetzt; Kolonne II. giebt das Volumen des Wassers in scheinbaren Litern an, so wie es sich durch gläserne Maassgefässe ergibt; Kolonne III. giebt das Gewicht eines scheinbaren Liters Wasser im luftleeren Raume, Kolonne IV. das Gewicht desselben in der Luft bei 760 mm. Barometerstand und  $15^{\circ}\text{C.}$  Lufttemperatur und bei Anwendung von Messinggewichtsstücken an.

Temperatur.	I.	II.	III.	IV.
$4^{\circ}\text{C.}$	1,000000	1,000000	1000 g.	$1000 - 1,070$ g.
$6^{\circ}\text{ - }$	1,000031	0,999979	- + 0,021 g.	- - 1,049 -
$8^{\circ}\text{ - }$	1,000122	1,000018	- - 0,018 -	- - 1,088 -
$10^{\circ}\text{ - }$	1,000268	1,000112	- - 0,112 -	- - 1,182 -
$15^{\circ}\text{ - }$	1,000875	1,000589	- - 0,589 -	- - 1,659 -
$20^{\circ}\text{ - }$	1,001790	1,001373	- - 1,371 -	- - 2,441 -
$25^{\circ}\text{ - }$	1,002930	1,002383	- - 2,377 -	- - 3,447 -

Diese Tabelle lässt deutlich erkennen, in welcher Weise das Gewicht eines Liters Wasser durch die Temperatur und die Wägung in der Luft beeinflusst wird. Man ersieht aus derselben auch, dass ein Gefäss aus Glas bei nahezu  $8^{\circ}\text{C.}$  dasselbe Gewicht Wasser fasst wie bei  $4^{\circ}\text{C.}$ , woraus man natürlich nicht schliessen darf, dass es bei  $8^{\circ}\text{C.}$  denselben Rauminhalt hat wie bei  $4^{\circ}\text{C.}$ , da ja das Wasser von  $8^{\circ}\text{C.}$  einen grösseren Raum einnimmt als das von  $4^{\circ}\text{C.}$  Es ist dieses nur eine Folge davon, dass die Ausdehnung des Glases von  $4^{\circ}$  bis  $8^{\circ}\text{C.}$  nahezu gleich derjenigen des Wassers von  $4^{\circ}$  bis  $8^{\circ}\text{C.}$  ist. Bei einem zinnernen Gefässe ist dasselbe bei ungefähr  $14^{\circ}\text{C.}$  der Fall.

Nebenbei möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass die Berechnung der in Kolonne II. und III. enthaltenen Werthe bis zu  $15^{\circ}\text{C.}$  anstatt durch Division auch durch Subtraction (resp.

Addition) ausgeführt werden kann, z. B. für  $10^{\circ} \text{C.}$   $\frac{1,000268}{1,000156} = 1,000112 \dots; 1,000268 - 1,000156 = 1,000112 \dots$

Die vorigen Ausführungen haben gezeigt, welchen Bedingungen in Bezug auf das Gewicht des Füllwassers ein Litermaass entsprechen muss, welches bei  $4^{\circ} \text{C.}$  im luftleeren Raume ein Kilogramm Wasser fassen soll. Es erscheint aber nun fraglich, ob es zweckmässig ist, den Normalen für die Verkehrsmaasse eben diese Beziehung zum Kilogramm zu geben. Eine nothwendige Consequenz dieser Beziehung ist es ja auch, dass die Kilogrammstücke aus verschiedenem Material im luftleeren Raume und nicht in der Luft mit einander übereinstimmen. Es wäre nun zunächst dagegen, dass man hiernach alle Gewichtsstücke mit dem Urgewichte aus Platin für den luftleeren Raum in Uebereinstimmung bringt, nichts einzuwenden, wenn 1) hiermit bei den in der Luft stattfindenden Wägungen die Reduction auf den luftleeren Raum schon geschehen wäre; wenn 2) der durch Vernachlässigung der Berechnung auf den luftleeren Raum entstehende Fehler nicht grösser wäre, als derjenige Fehler, welcher ohne Rücksicht auf den grade herrschenden Luftzustand mit Gewichten begangen werden kann, die mit dem Urgewichte bei einem bestimmten mittleren Luftzustande übereinstimmen; wenn 3) die Reduction auf den luftleeren Raum bei Gewichtsstücken, die in der Luft mit dem Urgewichte übereinstimmen, nicht eben so leicht möglich wäre, als mit solchen, die im luftleeren Raume mit dem Urgewichte übereinstimmen.

Was den ersten Punkt betrifft, so kann man die Reduction auf den luftleeren Raum nur in dem Falle als geschehen betrachten, dass der abzuwägende Körper und die zur Wägung benutzten Gewichtsstücke dasselbe specifische Gewicht haben; in diesem Falle entsprechen gleichen absoluten Gewichten auch gleiche Volumina, und es ist darum der Auftrieb in der Luft auf beiden Seiten der Waage gleich gross. Da nun Gleiches zu Gleichem addirt, oder Gleiches von Gleichem subtrahirt, Gleiches giebt, so muss in diesem Falle ebensowohl in der Luft, wie im luftleeren Raume das Gleichgewicht vorhanden sein. In allen anderen Fällen aber ist man, trotzdem die Gewichtsstücke schon im luftleeren Raume ihre richtige Schwere haben, dennoch genöthigt, die Rechnung auf den luftleeren Raum auszuführen. Bei den Wägungen des Chemikers ist es nun eine grosse Seltenheit, dass die abzuwägenden Körper

dasselbe specifische Gewicht wie das der Gewichtsstücke haben, die meisten bei der quantitativen Analyse ausgeschiedenen Körper haben ein erheblich geringeres specifisches Gewicht als das der Gewichtsstücke (Messing = 8 und Platin = 22). Wird nun aber die Reduction auf den luftleeren Raum vernachlässigt, so begeht man einen weit grösseren Fehler, als man ihn mit Gewichtsstücken hätte begehen können, welche mit dem Urgewichte in der Luft in Uebereinstimmung gebracht worden sind. Man wird z. B. das Gewicht ein und desselben Körpers, welches man unter Anwendung von Messinggewichten zu 10 Gramm ermittelt hat, bei Anwendung von Platingewichten um nahezu 1 mg. (0,97 mg.) schwerer finden, wenn die Wägung bei 760 mm. Barometerstand und 15° C. Lufttemperatur stattfand. Würde man dagegen die Messinggewichtsstücke mit dem im luftleeren Raume richtigen Urgewichte aus Platin bei dem erwähnten normalen Luftzustande in Uebereinstimmung gebracht haben, so würde offenbar bei eben diesem Luftzustande ein Körper mit Messinggewichten gewogen, genau dasselbe Gewicht ergeben wie mit Platingewichten. Die Reduction auf den luftleeren Raum wäre aber unter diesen Umständen auch nicht im mindesten erschwert, denn da in diesem Falle in der Luft die Messinggewichtsstücke genau denselben Effect wie die Platingewichtsstücke hervorbringen, so kann man in Gedanken für die Messinggewichtsstücke solche aus Platin setzen, und die Reduction auf den luftleeren Raum ganz so vornehmen, als ob man Platingewichte auf der Waagschale hätte. Wenn es nun ferner möglich ist, jede Wägung mit derartigen Messinggewichtsstücken auch bei verändertem Luftzustande auf den normalen zurückzuführen, so hat man offenbar auch das Mittel, jede Wägung bei beliebigem Luftzustande auf den luftleeren Raum zu reduciren. Zur Berechnung der Wägung auf den normalen Zustand muss man die Volumdifferenz des abzuwägenden Körpers und der zum Gleichgewicht nöthigen Gewichtsstücke und ferner die Gewichts-differenz eines Liters Luft bei dem veränderten Luftzustande gegen die im normalen Zustande befindliche kennen. Sind nämlich zwei Körper bei normalem Luftzustande gleich schwer, ist aber das Volumen des einen Körpers um etwa 100 Kubikcentimeter grösser als das des anderen, so wird das Gewicht dieser beiden Körper bei irgend einem veränderten Luftzustande um so viel differiren, als das Gewicht von 100 C. C. Luft bei dem veränderten Luftzustande mehr oder weniger beträgt als das Gewicht von 100 C. C.

Luft im normalen Zustande. Die Volumdifferenz des abzuwägenden Körpers und der Gewichtsstücke ergibt sich aus dem specifischen Gewichte beider, ist dasselbe gleich, so ist bei gleichem absoluten Gewichte auch das Volumen derselben gleich, und stimmen darum die Wägungen bei jeglichem Luftzustande mit der bei normalem Luftzustande überein. Das Gewicht der Luft bei niederem oder höherem Barometerstande als 760 mm. und anderer Temperatur als  $15^{\circ}$  C. im Vergleiche zu dem Gewichte der Luft im normalen Zustande erfährt man am besten nicht durch die Berechnung aus dem jeweiligen Stande eines Normal-Barometers und -Thermometers, sondern auf folgende Weise (modificirtes Verfahren nach Verbeck, Dresden). Man kaufe sich zwei Einhundertgrammstücke, das eine von Platin, das andere von Bergkrystall, welche bei 760 mm. Barometerstand und  $15^{\circ}$  C. Lufttemperatur genau gleich schwer sind. Vor oder nach jeder Wägung vergleiche man auf der Waage diese beiden Hundertgrammstücke, stimmen dieselben genau mit einander überein, so ist dies ein Zeichen, dass der normale Luftzustand vorhanden ist, und die Reduction auf den luftleeren Raum kann, wie erwähnt, auch bei Anwendung anderer Gewichtsstücke so ausgeführt werden, als ob man mit Platingewichten gewogen hätte. Ergiebt sich das eine Hundertgrammstück leichter oder schwerer als das andere, so drückt die Differenz den Gewichtsunterschied von 33,2 C. C. oder mit 3 multiplicirt von nahezu 100 C. C. Luft bei dem veränderten Luftzustande gegen die im normalen Zustande befindliche aus; 33,2 C. C. ist nämlich der Volumunterschied eines Hundertgrammstückes aus Platin (sp. Gew. des gehämmerten = 22) und eines solchen aus Bergkrystall (sp. Gew. = 2,65).

Bergkrystallgewichte liefert Hermann Stern in Oberstein in sehr schöner Ausführung. Dieselben wurden auf Veranlassung von Herrn Siegfried Stein hier in Bonn angefertigt, der dieselben auch für die Urgewichte in Vorschlag gebracht hat. Dieselben würden sich hierzu vorzüglich eignen, da ausser den anderen schätzenswerthen Eigenschaften des Bergkrystalls das specifische Gewicht desselben dem des Glases fast gleich ist, demjenigen der meisten anderen Körper aber, welche der Chemiker zu wägen hat, namentlich auch dem des Wassers, viel näher steht als das des Platins. Um so mehr aber das specifische Gewicht des abzuwägenden Körpers mit dem der Gewichtsstücke übereinstimmt, um so übereinstimmen-

der ergibt sich auch das scheinbare Gewicht des ersteren in der Luft mit dem wirklichen Gewichte desselben im luftleeren Raume. Sollte ein Kilogramm aus Bergkrystall als Urgewicht gelten, so würde es zweckmässig sein, diesem eine solche Schwere zu geben, dass es im luftleeren Raume mit dem jetzigen Urgewichte aus Platin übereinstimmt, alle Kilogrammstücke aus anderem Material aber wären dann in der Luft bei 760 mm. Barometerstand und  $15^{\circ}$  C. Lufttemperatur mit dem Urgewichte aus Bergkrystall in Uebereinstimmung zu bringen. Ein besonderer Vortheil wäre es noch, dass die Gewichte aus dem für den allgemeinen Gebrauch zu theuren Bergkrystall für die Zwecke des Chemikers nach Mohrs Vorschlag passend durch Gewichte aus massivem Glase ersetzt werden könnten, dessen specifisches Gewicht dem des Bergkrystalls fast gleich ist. Hugershoff in Leipzig ist bereits mit der Anfertigung solcher Glasgewichte beschäftigt.

Das Verfahren, nur das Urgewicht auf den luftleeren Raum zu beziehen, alle übrigen Gewichtsstücke aber in der Luft mit demselben in Uebereinstimmung zu bringen, wird in Frankreich und England befolgt, und ist auch das entschieden vortheilhafteste.

---

Bedeutender noch als die Differenzen, welche sich bei den Wägungen durch die in der Luft ungleiche Schwere der Gewichtsstücke ergeben, sind die Abweichungen in dem Gewichte eines Liters Wasser von dem Kilogramm bei mittlerer Temperatur und normalem Luftdrucke, wenn bei der Raumbestimmung der Litermaasse der sogenannte wissenschaftliche Begriff des Liters zu Grunde gelegt wird. Man kann hier nicht einmal zugeben, dass die Abweichungen für den gewerblichen Verkehr bedeutungslos seien. Denn es fasst beispielsweise ein Zehnlitermaass aus Eisen nach den Tabellen der N. E.-Kommission bei 760 mm. Barometerstand und  $15^{\circ}$  C. Lufttemperatur 10 Kilog. weniger 14,18 g. Wasser von  $15^{\circ}$  C. und 10 Kilog. weniger 21,32 g. Wasser von  $20^{\circ}$  C. Die grösste im Verkehr zulässige Abweichung eines 10-Kilogrammstückes für Handelsgewicht beträgt aber nur 5 g.

Es ist nun durchaus unzweckmässig, Litermaasse so zu graduiren, dass dieselben bei  $4^{\circ}$  C. im luftleeren Raume ein Kilogramm Wasser fassen. Für die Verkehrsmaasse glaube ich dieses in

No. 47 Jahrgang 1879 der Chemiker-Zeitung hinlänglich nachgewiesen zu haben; aber auch für wissenschaftliche Untersuchungen bieten derartig graduirte Maasse keinen Vortheil dar. Soll das Messen der Flüssigkeiten wie bei der Maassanalyse ein bequemer Ersatz des immerhin genaueren Abwägens sein, so müssen wir unter normalen, leicht erreichbaren Bedingungen dasselbe durch Messung wie durch Wägung erreichen können. Als solche leicht erreichbare Bedingungen sind nun eine Temperatur von  $4^{\circ}$  C. und der luftleere Raum keineswegs zu betrachten. Wenn man überdies nicht jede und alle Wägungen wirklich auf den luftleeren Raum reducirt, so hat es auch gar keinen Zweck, die Litermaasse so zu graduiren, dass dieselben im luftleeren Raume ein Kilogramm Wasser von  $4^{\circ}$  C. fassen. Viel zweckmässiger ist es, die Grösse der Litermaasse derartig zu bestimmen, dass dieselben bei  $15^{\circ}$  C. und mittlerem Luftdrucke ein Kilogramm Wasser fassen. Eine etwaige Reduction auf  $4^{\circ}$  C. und den luftleeren Raum wäre damit keineswegs ausgeschlossen, sie erscheint im Gegentheil meist sogar noch leichter als bei Anwendung eines bei  $4^{\circ}$  C. richtigen Litergefässes. Will man z. B. mittelst eines solchen bei  $15^{\circ}$  C. richtigen Liter- oder Zehntelliter-Gefässes das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bei der Normaltemperatur von  $15^{\circ}$  C. ermitteln, dabei aber das specifische Gewicht des Wassers von  $4^{\circ}$  C. im luftleeren Raume gleich 1 annehmen, so braucht man durchaus nicht den Ausdehnungscoefficienten des Gefässes zu kennen, sondern nur das specifische Gewicht des Wassers bei  $15^{\circ}$  C. im Vergleiche zu dem bei  $4^{\circ}$  C.; über dieses Verhältniss aber liegen viele Bestimmungen ausgezeichneter Forscher vor, und findet man die besten derselben in den „Metronomischen Beiträgen von W. Förster“ zusammengestellt. Wollte man dagegen das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit mittelst eines Gefässes bestimmen, welches bei  $4^{\circ}$  C. im luftleeren Raume 1000 oder 100 g. Wasser fasst, so müsste man entweder den Ausdehnungscoefficienten des Gefässes kennen, oder man müsste erst ermitteln, wie viel Wasser dasselbe bei  $15^{\circ}$  C. fasst, also das erst ermitteln, was in dem eben genannten Falle bereits als bekannt gegeben war.

Irgend einen Vortheil hat es übrigens nicht, das specifische Gewicht einer Flüssigkeit auf das des Wassers bei  $4^{\circ}$  C. = 1 zu beziehen. Bei dem in Frankreich gesetzlich eingeführten Gay-Lussac'schen Alkoholometer ist auch das specifische Gewicht des

Wassers bei  $15^{\circ}\text{C.} = 1$  angenommen, und diese Temperatur gilt auch als Normaltemperatur bei Ermittlung des specifischen Gewichtes alkoholhaltiger Flüssigkeiten. In England ist in gleichem Sinne die Normaltemperatur  $60^{\circ}\text{Fahrenheit} = 15,55^{\circ}\text{C.}$  In Deutschland gilt als Normaltemperatur für die Ermittlung des specifischen Gewichtes  $15,55^{\circ}\text{C.}$ , dabei wird aber das specifische Gewicht des Wassers bei  $4^{\circ}\text{C.} = 1$  gesetzt. Wenn man nun noch dazu nimmt, dass bei uns die Litermaasse bei  $0^{\circ}\text{C.}$  ihre richtige Grösse haben sollen, so wird man einsehen, dass das Kapitel der Alkoholometrie bei uns das complicirteste ist, und dass es nicht immer ganz leicht ist, den Gehalt eines Spiritus in Liter-Procen-ten Alkohol anzugeben.

Zum Vergleiche mit der oben gegebenen Tabelle möge hier zum Schlusse noch eine Tabelle folgen, in welcher das Volumen des Wassers bei  $15^{\circ}\text{C.} = 1$  gesetzt ist, und in welcher das Gewicht der Volumeinheit, des Liters Wasser nicht im luftleeren Raume, sondern in der Luft bei 760 mm. Barometerstand und  $15^{\circ}\text{C.}$  Lufttemperatur gleich einem Kilogramm angenommen ist. Im Uebrigen haben die einzelnen Kolonnen dieselbe Bedeutung wie bei der ersten Tabelle.

Temperatur.	I.	II.	III.	IV.
$4^{\circ}\text{C.}$	0,999126	0,999412	1000 + 1,659 g.	1000 + 0,589 g.
$6^{\circ}\text{ -}$	0,999157	0,999391	- + 1,680 -	- + 0,610 -
$8^{\circ}\text{ -}$	0,999248	0,999430	- + 1,641 -	- + 0,571 -
$10^{\circ}\text{ -}$	0,999394	0,999524	- + 1,547 -	- + 0,477 -
$15^{\circ}\text{ -}$	1,000000	1,000000	- + 1,070 -	- + 0,000 -
$20^{\circ}\text{ -}$	1,000914	1,000784	- + 0,286 -	- — 0,784 -
$25^{\circ}\text{ -}$	1,002053	1,001793	- — 0,722 -	- — 1,792 -

Die letzte Kolonne giebt auch das specifische Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen an, wie es sich unmittelbar bei der Bestimmung mit der Mohr'schen Waage, den Wittstock'schen Spindeln oder mit einem bei  $15^{\circ}\text{C.}$  100 g. Wasser fassenden Glase ergibt, z. B. bei  $8^{\circ}\text{C.} = 1,00057$ , bei  $25^{\circ}\text{C.} = 1,00000 - 0,00179 = 0,99821$ .



## Mittheilungen zur Gesundheitspflege.

### Verschank des Bieres.

Von E. Reichardt in Jena.

#### I. Wärmegrade desselben.

Während in Baiern schon längst die Darstellung der stärkeren, gelagerten Biere (Lagerbiere) in ausgebreitetstem Maasse stattfand, war z. B. hier in Thüringen oder überhaupt in Norddeutschland es Sitte, mehr einfache Biere zu brauen und noch jetzt erfreuen sich unsere Lichtenhainer, Ziegenhainer und Wöllnitzer Biere nicht nur hier, sondern auch auswärts einer grossen Verbreitung, ja in der letzten Zeit sogar in verstärktem Maasse. Leipzig und Berlin haben ihre eigenthümlichen Weissbiere und bei einem Rundgange durch Norddeutschland wird man diese einfachen und obergährigen Biere noch sehr verbreitet finden.

Der Unterschied zwischen ober- und untergährigem Biere liegt jetzt eigentlich nur in der bei verschiedener Wärme ausgeführten Gährung. Die Obergährung geschieht bei etwas höherer Temperatur, verläuft dadurch rascher und die stürmischer auftretende Kohlensäure reisst die Hefe mit in die Höhe, daher die Bezeichnung Obergährung. Die stärkeren Biere, dem Lagerbier gleich oder noch stärker eingebraut, aber in derselben höheren Wärme gegohren, haben vielfach den Namen Doppelbiere. Sie wurden und werden namentlich dann dargestellt, wenn der Brauer das Lagerbier verbraucht hat und die so fühlbare Lücke füllen musste zwischen August oder schon Juli bis zur kälteren Jahreszeit, wo es wiederum möglich war, Lagerbiere zu brauen.

Die Haltbarkeit eines Bieres hängt einmal von der Stärke, namentlich dem Alkoholgehalte desselben ab und so werden in England die stärksten Biere mit 10 Proc. Alkohol fast nur obergährig dargestellt, dagegen sind schwächere Biere, selbst von der Stärke der Lagerbiere, nur länger haltbar, wenn sie bei niederer Temperatur langsam gegohren werden, unter Vermeidung der sogen. Obergährung; ein gutes Bier muss eigentlich immer fort gähren, wenn auch sehr langsam. Sobald die alkoholische Gährung beendet ist, beginnt sehr leicht eine Umsetzung in saure Gährung, und so war es bisher eine Hauptaufgabe der Brauer, die Gährung möglichst

lange und bei niederer Wärme zu erhalten, um dem Publikum stets ein zwar ausgegohrenes, aber immer noch gährendes Bier zu bieten. Diese äusserst langsame Gährung trübt das Bier in keiner Weise, das Bier war klar und trink- oder schankreif, eine Aufgabe, die die sorgsamste Behandlung im Lagerkeller in Anspruch nahm. Der Name Lagerbier bezieht sich daher eigentlich auf das längere Lagern des Bieres bei einer zuletzt äusserst langsam verlaufenden Gährung, hört die letztere auf, so muss das Bier sofort verbraucht werden; die Gefahr des Umschlagens wächst dann von Tage zu Tage.

Die Untergährung, welche zur Bereitung der Lagerbiere benutzt wird, wird aber von Anfang an bei weit niederer Wärme eingeleitet; das Gährlocal soll kaum mehr als 5—7° C. besitzen, und da die Gährung früher fast stets in den Räumen der Brauerei stattfand, war man auf diejenige Jahreszeit angewiesen, welche diese Temperaturerniedrigung ermöglichte und doch nicht etwa bei der Kühlung der Würze zu grosse Kälte mit sich führte, die ungleich und dadurch störend einwirken konnte. Deshalb war früher der März meist der geeignetste Monat, die Märzenbiere das Ergebnis, und diese wurden nun in möglichst gleich kühlem Lagerkeller bis zum Verschänken aufbewahrt. Da bei dieser langsamen Gährung die Hefe fast ruhig am Boden bleibt, so nennt man dieselbe Untergährung.

So bekannt diese Vorgänge sind, ist es doch am Ende nicht überflüssig, sie kurz erwähnt zu haben. Ausser Zweifel scheint es zu sein, dass möglichst hefefreie Biere die zuträglichsten sind, d. h. demnach möglichst klare Lagerbiere. Aerztlich wird es als sicher betrachtet, dass Hefe sehr leicht in den Verdauungsorganen andere Gährungs- und Zersetzungserscheinungen bewirkt und dadurch nachtheilig wird, so dass man dasjenige Bier als das der Gesundheit zuträglichste bezeichnet, welches am Besten ausgegohren ist, ohne irgend welchen Umschlag in Säuerung erlitten zu haben. Daher waren und sind die ältesten, aber noch guten, Lagerbiere die gesuchtesten und als untrügliches Zeichen betrachten Brauer, wie Trinkende die völlige Klarheit des Bieres, da stärker gährende oder umschlagende Biere durch die sich dabei erzeugende neue Hefe stets trübe sind oder es bald werden.

Diese so lange gelagerten Biere sind durch die Einführung der Eiskühlung mehr und mehr verschwunden; man erreicht in-

sofern dasselbe Ergebniss in weit kürzerer Zeit, als man sich durch künstliche Kühlung stets die geeignete Wärme verschafft. Die erste Gährung, wie die Lagergährung geschehen in Räumen, deren Wärme auch im heissesten Sommer auf 5—7° C. gekühlt sind und erhält man so in 4—6 Wochen gleich trinkreife und klare Biere; die lange Lagerung im Keller ist gänzlich unnöthig, denn der Wechsel der Jahreszeit wird durch künstliche Kühlung beseitigt.

Für den Brauer hat dies vor Allem den Vorthail, dass er das Geld in weit kürzerer Zeit umsetzt, keineswegs den Gefahren der langen Lagerung ausgesetzt ist, und diese letzteren waren nicht gering, da die Keller oft durch die Sommerwärme beeinflusst wurden oder sonst nachtheilige Einflüsse der verschiedensten Art eingriffen, die jetzt in der weit kürzeren Zeit vermieden werden können.

Chemischer Seits ist kein Bedenken festzustellen; das Ergebniss des durch künstliche Kühlung äusserst gleichmässig gegohrenen Bieres ist das gleiche und die lange Lagerung im Keller hatte ja auch nur das Ziel, stärkere, langsam gegohrene Biere in derjenigen Jahreszeit zu bieten, wo die äussere zu hohe Wärme dieses Brauverfahren nicht mehr gestattete. Der Einwurf, dass diese allerdings meist jüngeren Biere gesundheitsnachtheiliger seien, als die lange gelagerten, wie er von Laien und Behörden gegeben worden, hat sicher in dem Brauverfahren keine Begründung. Im Gegentheil beansprucht auch das durch künstliche Kühlung begünstigte Verfahren die grösste und ununterbrochene Aufmerksamkeit seitens des Brauers, und chemisch wie mikroskopisch lässt sich kein Unterschied der so oder so ausgegohrenen Biere erkennen.

Dennoch ist namentlich in Baiern und an anderen Orten ausgesprochen worden, dass seit Einführung dieser künstlichen Wärmeniedrigung in weit gesteigertem Maasse gesundheitsnachtheilige Wirkungen der Lagerbiere, namentlich in der Form der Magenkatarrhe, beobachtet würden, und auch diesen Erörterungen liegen behördliche, von den Gerichtsärzten erhobene Beschuldigungen gegen die jetzigen Biere zu Grunde.

Wenn vorher von mir der Ausdruck gebraucht wurde, dass jetzt weit jüngere Lagerbiere, oder Biere ohne lange Lagerung getrunken würden und somit die Bereitung der Lagerbiere durch künstliche Kühlung wesentlich gekürzt sei, so ist dies völlig richtig

gegenüber dem früher gebräuchlichen abgelagerten Biere, nicht hinsichtlich des Brauverfahrens. Auch früher, wo die künstliche Kühlung der Gähr- und Kellerräume noch nicht eingeführt war, brauchte ein sogen. Lagerbier nicht längere Zeit, um trinkreif zu werden, wie jetzt, d. h. bei derselben niederen Temperatur; da man aber die Gährung in den Räumen der Brauerei ohne künstliche Kühlung bewerkstelligte, war man nur auf einen kurzen Zeitraum beschränkt und benutzte dann die Kühle der Kellerräume, um das Bier länger zu halten. Demnach kann bis jetzt auch kein Unterschied darin gesehen werden; das Lagerbier von jetzt ist genau so gebraut, wie früher, nur beseitigt man die lange Zeit der Aufbewahrung durch die jetzt gebotene Möglichkeit des ununterbrochenen Brauens.

Anders gestaltet sich die Lage natürlich, wenn der Brauerei das Eis fehlt und sie dann zu dem üblichen Mittel greift, stärker eingebraute obergährige Biere darzustellen (Doppelbiere), welche vermöge der Obergährung weit weniger haltbar sind, um so weniger, da die Bereitung meist noch in die heissen Monate August, September u. s. w. fällt. Werden diese leicht verderbbaren Biere dem Publikum geboten, für sich oder im Gemenge mit eigentlichem Lagerbiere (Verschnitt), so ist eine gesundheitsnachtheilige Wirkung bei der leicht eintretenden anderweitigen Gährung des Bieres, dem Sauerwerden, sehr leicht möglich. Die so nachtheilige Umänderung des Bieres kann aber ebenso leicht mikroskopisch erkannt werden, wie ich schon früher nachgewiesen habe (d. Zeitschrift Bd. 211. S. 522 u. f.), durch die Formveränderung der Hefezellen.

Es ist wohl nicht möglich, dem mit oder ohne künstliche Kühlung dargestellten guten und ausgegohrenen Biere unmittelbar gesundheitsnachtheilige Wirkungen zuzuschreiben. Die nicht bestreitbare Vermehrung der Magenleiden durch den Genuss von Bier führt aber zu der genaueren Betrachtung der eingebürgerten Gewohnheiten bei dem Trinken oder dem Verschank der Biere.

Die künstliche Eiskühlung ist auch auf den Verschank des Bieres ausgedehnt worden, um dadurch das Bier haltbarer und, wie es heisst, auch schmackhafter zu machen. Nimmt man in Baiern die gangbarsten Bierschänken als Maassstab, so kennt man dort, so weit mir die Beobachtung möglich war, die Eiskühlung im Verschankraum nicht, allerdings wird dann bei gutem Biere demselben auch nicht Zeit gelassen, im Fasse warm zu werden.

Die häufigsten Klagen über Magenerkältung habe ich im heissen Sommer und bei Kellerwirthschaften gefunden, wo das Bier unmittelbar aus dem Felsenkeller geboten wird. Die Wärme dieser Keller ohne Eiskühlung betrug meist  $6-8^{\circ}\text{C}$ ., jetzt werden dieselben oft auf  $5^{\circ}\text{C}$ . kühl gehalten! Die Messungen des Bieres, wie es dem trinkenden Publikum geboten wurde, ergaben mir wiederholt  $7,5-10^{\circ}\text{C}$ . Wein, welcher in einer Gastwirthschaft in Eis gehalten wurde, ergab gleichfalls  $7,5$ , nur wird in der Regel von dem Wein weit weniger auf einmal und in rascher Folge genossen, als Bier. Derartig kühles Bier oder kühler Wein beschlägt sofort am Glase durch Verdichtung der Wasserdämpfe der Luft.

Bier ohne Eiskühlung geboten, besass bei oft wiederholten Bestimmungen an verschiedensten Orten  $12,5-15^{\circ}\text{C}$ . Als einmal in einer kleinen Gesellschaft aus dem Keller des Hauses ein dasselbst länger lagerndes Fass bairisches Bier gespendet wurde und das Bier aus dem Keller selbst geholt, war die Wärme desselben  $16^{\circ}\text{C}$ . und wurde von sämmtlichen Anwesenden als eine angenehme Temperatur, keineswegs zu warme, bezeichnet!

In Berlin besass in einer grossen Restauration unter den Linden das vom Fass gebotene Bier  $13,5^{\circ}\text{C}$ . und wurde von den Anwesenden als kühl befunden. Diese einzelnen Angaben habe ich mir erlaubt zu geben, um die Aufmerksamkeit auf derartige Untersuchungen zu richten, vielleicht lassen sich sehr bald bestimmte Grenzen aussprechen. Wie weit die Anschauungen hier auseinander gehen, beweisen mir Angriffe, welche ich in Folge der nicht von mir veranlassten Veröffentlichung eines dahinzielenden Gutachtens von Seiten einer Zeitung für Gastwirth erfuhr. Abgesehen von einem Tone, welchen nachzuahmen die Schicklichkeit verbietet, wurde einfach ausgesprochen, dass ich von dieser Sache gar nichts verstehen könnte, denn Bier von  $8^{\circ}\text{R}$ . sei ja schon schaal zu nennen! So wenig Beobachtungen sind demnach vorhanden, dass eine einfache Andeutung auf eine jedem Biertrinkenden angehende Lage zurückgewiesen wurde, und die Angabe des Schaalwerdens von Bier beruht sicher nicht auf Erfahrung, die eben noch zu gewinnen ist.

Vielleicht bietet die gewöhnliche Quellentemperatur einen brauchbaren Anhalt; dieselbe beträgt  $10-12,5^{\circ}\text{C}$ ., und bekannt ist es, dass ein Trunk derartig frischen Wassers leicht Erkäl-

tung nach sich ziehen kann, um wie viel mehr noch tiefere Wärmegrade eines Getränkes, welches doch immer in grösseren Mengen genossen wird.

Noch weit bedenklicher für die Gesundheitspflege wird aber die künstliche Kühlung des Schankbieres dadurch, dass man ganz allgemein um so mehr kühlt, je mehr das Bier schon der Verderbniss zufällt, einmal, um den Gang des Umschlagens zu verlangsamen oder aufzuhalten, sodann aber auch, weil die starke Kühlung die unangenehme Säure des Bieres verdeckt, da das Gefühl der Kälte den Geschmack augenblicklich überwiegt und verdrängt. Sehr häufig dient daher eine starke künstliche Kühlung des Schankbieres dazu, um ein schon in Zersetzung befindliches Bier schmackhaft zu machen; völlig verwerflich, da es bekannt ist, dass in Säuerung oder Zersetzung begriffene Biere unbedingt gesundheitsnachtheilig sind.

So dürfte in mehr wie einer Beziehung diesem neuerdings weit verbreiteten Verfahren der künstlichen Kühlung des Schankbieres Aufmerksamkeit zuzuwenden sein.

## II. Bierdruckapparate.

In einem grossen Theile von Baiern sind diese sogen. Bierpumpen behördlich verboten und Einwände der Gastwirthe abschläg-lich beschieden worden. Zur genauen Kenntniss der Sachlage wird die in Baiern deshalb angeordnete Prüfung zuerst besprochen werden müssen.

Die in Würzburg herbeigezogene magistratische Kommission, bestehend aus dem Königl. Bezirksarzt Dr. Hofmann, den Professoren Wislicenus und Geigel, erklärte sich gegen die Verwendung der Bierpumpen, weil die zur Pressung benutzte Luft meist aus Keller, Küche und Hausgang in sehr unreinem Zustande entnommen werde, die Pressionsröhren sehr rasch grossen Unrath ansetzten, sehr schwer, häufig nur mit Dampf zu reinigen wären und dem Biere ekeleregende Bestandtheile zugeführt würden. Im Winter würde oft zu kalte Luft dem Biere zugeführt, im Sommer mit Eis gekühlt, woraus sich die Erscheinungen der so häufig auftretenden Magenkatarrhe erklären lassen.

Die weiteren Begutachtungen einzelner Sachverständigen heben ferner hervor, dass von dem Einen eine tägliche Reinigung als

unerlässlich bezeichnet, von dem Zweiten eine solche aller 2 Tage als genügend erachtet wird. Ein Sachverständiger verlangt Spülung mit Sodalösung, ein Anderer verwirft dieselbe, weil etwa zurückbleibende Theile wenigstens den zuerst entnommenen Proben sehr unangenehmen Geschmack ertheilen.

Der Verein gegen Verfälschung von Lebensmitteln in Chemnitz verlangt die Reinigung der Röhrenleitung bei dem Anstechen jedes Fasses, sowie die Anwendung der Rascher'schen Bier-Apparat-Reinigungspumpe, das Rohde'sche Patent-Luftfilter und eines Patentventils zur Verhütung des Zurücktretens des Bieres aus dem Fass in den Luftkessel. Ein anderer Sachverständiger verlangt die Herausnahme des Aufsteigerohres aus dem Bierfasse nach der Schankzeit.

Die so vielgestaltig vorgeschlagenen Vorsichtsmaassregeln erweisen mit Bestimmtheit die eben so mannigfaltigen Uebelstände der Bierpumpenapparate und erschweren gleichlaufend die etwa angestrebte polizeiliche Aufsicht der einzelnen Fälle. Deshalb wurde auch die Berufung gegen das erstgefällte, verwerfende Urtheil des Würzburger Magistrates von dem oberen Gerichtshofe abfällig beschieden und das Verbot der Bierpumpenapparate überhaupt festgehalten.

Knoevenagel (deutsche militair-ärztliche Zeitschrift 1879 S. 563) fand bei von ihm untersuchten Bierpumpen die eingeleitete Luft rein, aber in dem zwischen der Pumpe und dem Luftkessel befindlichen, die Luft einleitenden Gummischlauch einen schwarzgrau gefärbten, schmierigen, fettig anzufühlenden Beschlag, die mikroskopische Prüfung ergab zahlreiche und verzweigte Pilzbildungen mit Sporen, daneben Fettkügelchen und zahlreiche Pflanzenreste von Blättern, Stengeln u. dergl. mehr; ein Stück Bleirohr von der Luftleitung, oberhalb des Bierfasses entnommen, zeigte unangenehmen Geruch.

Die mir möglichen Beobachtungen ergaben bei Untersuchung des Inhaltes von Luftkesseln die mannigfaltigsten Reste von pflanzlichen Theilen, jedenfalls mit der Luft eingerissen, sodann eine Menge Schimmelpilze, gleichzeitig auch Hefe in theilweise vorgeschrittenem Zustande der Säuerung.

Aus einer der lebhaftesten Schankwirthschaften mit bairischem Versandbiere wurde die durch Ausspülen des Zinnrohres mit verdünnter Sodalösung erhaltene Flüssigkeit untersucht. Der Geruch

war gut, aber die mikroskopische Untersuchung erwies stark vorwiegend saure Hefe in weit entwickelter Form, zugleich aber auch die lebhaft sich bewegenden Vibrionen, überhaupt Anzeichen von der schon eingetretenen Fäulniss. Das betreffende Gasthaus ist ein sehr anerkanntes und kann in keiner Hinsicht der Nachlässigkeit in Reinhaltung der in Gebrauch befindlichen Gefässe beschuldigt werden; es waren die Bierleitungsröhren in üblichen längeren Zwischenzeiten gereinigt worden.

Die Schankwirthschaft auf einem besuchten Bahnhofe lieferte aus den Röhren des Bierdruckapparates bei derjenigen für das gangbarste Lagerbier nur gute Hefe, aus derjenigen für bairisches Bier sehr viel saure Hefe; der Inhalt des Luftkessels zeigte abermals viel Staub, Sand, Pflanzentheile, höher entwickelte Pilzformen, gute und saure Hefe. Wie lange Zeit vorher der Apparat gereinigt worden war, ist mir nicht bekannt, jedoch ist die Wirthschaft in sehr gutem Rufe.

Die in neuester Zeit empfohlene Reinigung mit heissen Dämpfen ergab in dem ablaufenden Wasser allerdings nur Reste von getödteten Pilzformen, dieselben waren auch unter dem Mikroskope nicht mehr festzustellen und besaßen eine ockerähnliche Farbe.

Alle diese Bierdruckeinrichtungen sind nur da am Platze, wo ein sehr starker Bierverbrauch stattfindet und sind dann in erster Linie ein sehr schätzenswerthes Hilfsmittel für die Wirthe, welche unter Umständen sogar Arbeitskräfte, Kellner, dadurch ersparen. Ebenso ist nicht zu läugnen, dass dieselben dem biertrinkenden Publikum von Nutzen sein können, da das Bier unmittelbar, mit Kellerwärme und frisch, ohne Rütteln und Schütteln, dem Fasse entnommen wird. Die Nachtheile liegen demnach mehr in der Handhabung und Einrichtung, sowie Uebelständen, welche mit der Zeit eintreten können.

Früher verwendete man zum Druck auf das Bier Kohlensäure, welche ähnlich der Mineralwasserbereitung dargestellt und gereinigt zur Verwendung kam. Die Anlage wurde hierbei etwas kostspieliger und die Handhabung der Apparate verlangte doch Kenntnisse, welche bei den gewöhnlich hier eingreifenden Personen nicht zu erwarten sind. Dies verdrängte sehr bald das sonst nur geeignete Verfahren und brachte als Ersatz die auch schon länger verwendete zusammengepresste Luft.



Es ist wohl keiner Frage mehr unterworfen, dass die Mischung der Luft bei allen derartigen Verwendungen von höchster Bedeutung ist; weiss man doch gerade bei dem Brau- und Gährungsverfahren ganz genau, dass die Hefe nur aus Pilzen oder Pilzformen besteht und die Luft ununterbrochen Pilzkeime in reichlichster Zahl trägt, welche stets bereit sind, sich weiter zu entwickeln und gleichzeitig vielfache Zersetzungen in solchen, der Umsetzung geneigten Stoffen hervorzurufen. Nimmt man ferner noch an, dass, wie bisher überall gebräuchlich, die Luft in diese Bierdruckeinrichtungen entweder dem Keller selbst oder anderen irgend nahegelegenen Räumen des Hauses entnommen wird, so steigern sich die Bedenken noch weit mehr, da die schädliche Wirkung dieser stets verunreinigten Luftschichten ebenso bekannt ist, ganz abgesehen von der bei der Bereitung und Vertheilung von Nahrungsmitteln stets zu verlangenden Reinlichkeit, sei es auch nur, um den Glauben an mögliche Verunreinigung zu beseitigen.

Diese Bedenken, das Bier durch die Zufuhr der Luft zu verunreinigen, können allerdings gehoben werden, indem man die Zufuhr möglichst reiner Luft verlangt und dieselbe vorher dem Durchgang durch oft zu erneuernde Baumwolle unterwirft, welche Staubtheile und Pilzkeime sehr gut zurückhält.

Zwei andere, gewichtige Bedenken liegen aber in der Zufuhr von mehr Luft überhaupt und dann noch in dem Einflusse des Druckes auf das Bier selbst.

Man unterschätze die Arbeit und Aufmerksamkeit des Brauers in keiner Weise; Unachtsamkeit und flüchtige Beobachtung der Reinhaltung von Gefäss und Luft rächen sich sehr bald in der Misslichkeit der Ergebnisse; unsere vorzüglichen Lagerbiere setzen stets die aufmerksamste Bereitung voraus. Der Brauer verwendet jeden ungehörigen Luftzutritt zu dem auf dem Fasse noch ausgehenden Biere; der Sauerstoff der Luft ist das einflussreichste Mittel, Säuerung zu bewirken, ist die Hefe auch nur kurze Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so wird sie sauer, d. h. alsbald Gährungserreger für Säurebildung, für Verderbniss des Bieres. Mit Aengstlichkeit beobachtet der Brauer die mit Bier gefüllten Lagerfässer und hält darauf, dass dieselben bis an den Spund gefüllt bleiben, wo sich die Hefe noch austossen muss. Die an die Luft tretende Hefe wird beseitigt, das durch Verdunstung oder sonst veranlasste Zurücktreten der Flüssigkeit in dem Fasse wird durch

neue Auffüllung ausgeglichen und nachdem nun das Bier fertig, trinkreif ist, soll es ohne Nachtheil der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden können? Sicher nicht, jedes offen stehen bleibende Bier zeigt im Verlauf weniger Stunden in Zimmerwärme das Auftreten neuer und sehr bald und rasch in Säuerung verlaufender Gährung. Mag dieser Vorgang in der Kühle des Kellers verlangsamt werden; der Einfluss der Luft ist da und wird diese, der Haltbarkeit des Bieres entgeg tretende Wirkung äussern.

Ob die Anwendung von Druck, von gepresster Luft diesen Vorgang der Säuerung beschleunigt oder verlangsamt, ist nicht bekannt, allein ein anderer Uebelstand ist nothwendige Folge des Druckes und kann sehr leicht beobachtet werden.

Das Bier soll im guten Zustande stets mit Kohlensäure vollständig gesättigt sein; bemerkt der Brauer diese Sättigung und die gleichzeitige Klärung desselben, was durch die Klarheit, den Glanz und das sogen. Perlen festgestellt wird, so ist das Ziel erreicht und das Bier zum Genuss geeignet. Soweit Beobachtungen bekannt sind, sind derartig ausgegohrene Biere auch die gesundensten in den Folgen des Genusses; eben so sicher wirken dagegen die abgestandenen Biere gesundheitsnachtheilig. Diese letztern haben die Kohlensäure allmählich verloren und erhalten dann an Stelle des säuerlich erfrischenden Geschmackes den faden, mehr und mehr rein saueren. Verfolgt man diese Veränderungen mit dem Mikroskope, so treten alsbald neue Hefenbildungen auf, später durch Trübung des Bieres bemerkbar, und in raschester Folge erzeugt sich saure Hefe. Jedes Bier, welches einem stärkeren Drucke ausgesetzt wird, verliert die eingeschlossenen Gase möglichst rasch bei dem Aufhören desselben, somit bewirkt der durch die Bierpumpen ausgeübte Druck ein rascheres Entweichen der Kohlensäure, einen rascheren Uebergang zu den angedeuteten Zersetzungen, zur Verderbniss der Biere.

Die Beweise lassen sich sehr leicht durch eigene Beobachtung feststellen, wenn man es möglich macht, gepresstes Bier mit gut gelagertem Biere ohne Pressung zu vergleichen. Practische Brauer haben längst dies erkannt und verwerfen namentlich deshalb die Druckeinrichtungen. Was nützt die grösste Aufmerksamkeit bei der Verfertigung des Bieres, wenn das sorgfältig bereitete Erzeugniss diesen nachtheiligen Einflüssen für die Haltbarkeit ausgesetzt wird? Natürlich schwinden diese Einwürfe bei raschem Vertriebe

des Bieres und bei raschem Trinken. Ein mir bekannter Brauer verlangte von seinem selbstgefertigten Biere, dass es dem Fasse entnommen bei Sommerwärme mehrere Stunden ununterbrochen und langsam Kohlensäure entwickle und dabei keinen schaalnen Geschmack in dieser Zeit annehme. Der Vergleich mit gepresstem Biere ergab stets die nachtheilige Entscheidung für letzteres; das Schaalwerden trat sehr bald ein und ebenso der fade Geschmack, so dass, wie häufig, nach frischem Biere verlangt wurde unter Beseitigung des Restes als ungeniessbar!

Daher ist auch unter allen Umständen das sogenannte Spritzen des Bieres zu verwerfen und zu verbieten; es ist dies sowohl eine Täuschung für den Biertrinker, da demselben der fehlende, natürliche Schaum künstlich erzeugt und wenigstens als rasch vorübergehende Erscheinung vorgeführt werden soll, das durch die stürmischen Bewegungen so sehr beförderte Entweichen, ja Austreiben der gelösten Gase verschlechtert aber das Bier auch so noch, da die zugeführte Luft, ebenso wie die ausgetriebene Kohlensäure die Verderbniss des Nahrungsmittels wesentlich befördern.

Diese Bedenken der nachtheiligen Wirkung des Druckes auf das Bier und des chemischen Einflusses vom Sauerstoff der Luft werden durch Anordnung der grössten Reinlichkeit der Apparate nicht gehoben!

Der Gemeindevorstand zu Weimar hat diese Frage der Schädlichkeit der Bierdruckeinrichtungen sorgsam erörtert und an Stelle eines Verbotes derselben folgende Bekanntmachung erlassen:

„Nachdem durch eingehende Erörterungen festgestellt worden ist, dass durch die dermalige Einrichtung und den Gebrauch der zum Ausschank von Bier benutzten Bierpumpen, sogen. Bierpressionen, Nachtheile für die menschliche Gesundheit hervorgerufen werden können, so wird mit Zustimmung des Grossherzogl. S. Staatsministeriums, Departement des Innern, hier und des Grossherzoglichen S. Bezirksdirectors hier auf Grund des § 1 Ziffer 2 des Gesetzes über das Strafandrohungsrecht der Polizeibehörden vom 7. Januar 1854 hiermit für hiesige Stadt Folgendes verordnet:

1) Wirthe, welche sich beim gewerbsmässigen Ausschank von Bier der Bierpumpen bedienen wollen, sind verpflichtet, bei dem Gemeindevorstande hiervon vor deren Benutzung schriftlich

Anzeige zu erstatten und die ihnen hinsichtlich der Einrichtung behördlich zu ertheilenden Vorschriften über die Benutzung und Reinigung der Apparate und deren Leitungen zu befolgen.

2) Die zur Pression verwandte Luft darf nur aus dem Freien und nur aus gesunder Lage entnommen werden.

3) Der Luftkessel ist an seinem tiefsten Punkte mit einem Hahn zu versehen, welcher täglich mindestens einmal zu öffnen ist.

4) Die Luftleitung ist an ihrer Mündung gegen das Eindringen fremder Bestandtheile mittelst eines Pfropfens von gereinigter, fettfreier, weisser Baumwolle und mittelst eines Siebtuches zu schützen. Dieser Pfropfen ist mindestens in jeder Woche einmal zu erneuern.

5) Die Leitungen zwischen Luftkessel und Fass müssen durch selbstthätige Ventile vor dem Eindringen von Bier geschützt werden.

6) Die Bierleitungsröhren müssen aus reinem Zinn und die Luftleitungsröhren aus Gummi sein.

7) Die Wirthe sind verpflichtet, sämtliche Leitungen nebst den Luftkesseln in jeder Woche mindestens ein Mal durch gespannten Dampf unter Nachspülen mit kaltem Wasser gründlich zu reinigen.

8) Tag und Stunde der Reinigung, sowie die Namen der Personen, durch welche die Reinigung vorgenommen worden ist, sind in ein von den Wirthen zu führendes Controlbuch wahrheitsgemäss einzutragen.

9) Der Gebrauch von Handspritzen, durch welche unmittelbar dem Biere in den Trinkgefässen selbst Luft zugeführt werden soll, ist verboten.

10) Die Besitzer der bereits bestehenden Bierpressionen haben die vorgeschriebene Anzeige binnen Monatsfrist zu erstatten, hinsichtlich der Reinigung der Apparate aber binnen 14 Tagen, vom Erscheinen dieser Bekanntmachung in den hiesigen Zeitungen an, nach den Vorschriften in § 7 zu verfahren und im Uebrigen binnen 3 Monaten ihre Apparate vorschriftsmässig einzurichten.

11) Uebertretungen dieser, sowie der nach § 1 schriftlich aufgelegten Vorschriften werden mit Geldstrafe bis zu 150 Mark geahndet.

Dabei mache ich noch darauf aufmerksam, dass zu dem fraglichen Zwecke geeignete Pressions-Reinigungs-Apparate zur Zeit von dem Schlossermeister Friedrich Kallensee zu Gotha und von dem Fabrikanten R. Neddermann zu Strassburg i/E. angefertigt werden.

Weimar, den 24. Mai 1880.      Der Gemeindevorstand.“

Gewiss ist anzuerkennen, dass die Verordnung die möglichste Vorsicht anempfiehlt und befiehlt, hinsichtlich der Beschaffung der Luft und der Reinigung der Apparate; sie verbietet endlich das sogen. Spritzen des Bieres mit vollem Rechte. Ob die Ueberwachung der Ausführung eine leicht mögliche sein wird, ist zu bezweifeln, jedenfalls können bei Unredlichkeit leicht Uebergriffe geschehen, welche dem Auge nicht sofort erkennbar hervortreten. Die von mir zuletzt hervorgehobenen, nachtheiligen Wirkungen von Druck und Zufuhr der Luft werden aber auch durch diese umsichtige Verordnung nicht berührt und liegen eben auf dem ganzen Verfahren selbst unabwendbar.

So weit meine Erfahrungen, namentlich in Baiern, reichen, richten daselbst aufmerksame Wirthe den Umschank des Bieres nach der Anzahl der bierbeanspruchenden Leute. Ueberhaupt liegt in Baiern sehr häufig die mit Recht belobte Vorzüglichkeit des Bieres nicht nur in der sorgfältigen Bereitung durch den Brauer, sondern in der ebenso aufmerksamen Behandlung desselben durch den Wirth in dem Keller! Der Wirth legt sich ganze Gebräude in den eigenen Keller und beobachtet und leitet die Nachgährung selbst, während in dem Norden Deutschlands der Wirth meist keine andere Aufgabe kennt, als das Verschänken des Bieres aus der Brauerei und dann möglichst raschen Umsatz desselben in Geld mit möglichst hoher Einnahme! Jeder, dessen Auskommen nicht einträglich genug zu sein scheint, dessen Arbeit ihm zu schwer wird, rechnet noch mindestens darauf, durch diesen leichten Erwerb als Wirth seinen Unterhalt erreichen zu können; er versteht oft von Bier und von der Behandlung desselben gar nichts und beschränkt sich darauf, bei eintretender Verderbniss noch mehr Kühlung anzuwenden, um die längere Haltbarkeit zu ermöglichen, wie die Täuschung durch zu stark gekühltes Getränk. Für die grosse Zahl der biertrinkenden Leute würde es von grösster Wichtigkeit sein, derartige Wirthe heranzubilden, welche, wie in Baiern fast überall, das Bier selbst zu behandeln verstehen und nun, vertraut

mit dem wichtigen Nahrungsmittel, weit mehr Aufmerksamkeit auf die Erhaltung und den Verschank legen, schon wegen der erworbenen Kenntniss der Lage. In Baiern habe ich sehr häufig wahrgenommen, dass der Wirth das fertige Bier von den grossen Fässern in kleinere, bis kleinste umfüllt, sein Lagerkeller ist der Ort, wo sein zuletzt selbst behandeltes Bier in kleinere Gefässe getheilt wird, was in anderen Gegenden der Brauerei zugeschoben wird. Hierbei werden die sorgfältigst gereinigten Fässer aller Grössen gut gefüllt und gespundet wieder in dem geeigneten Keller weiter aufbewahrt und in derjenigen Grösse zum Verschanke geholt, wie das augenblickliche Bedürfnisse der erschienenen Durstigen es zu erheischen scheint. Dieses so einfache Verfahren beseitigt die sämmtlichen vorher besprochenen Uebelstände der Bierpressung. Bei grossen Wirthschaften wird häufig ein Vorkeller so mit der Schankstube in Verbindung gesetzt, dass von dort durch Aufzug die Fässer unmittelbar in die Schankstube überführt werden können. Dieses Verfahren legt ferner dem Wirthe die ununterbrochene Sorgfalt für die Behandlung des Bieres auf.

Das Bierdruckverfahren beseitigt umgekehrt diese sorgfältige Aufsicht, das Umfüllen der Fässer und dergl. mehr. Man bringt die Druckleitung auf die grossen Fässer, wie sie vorliegen und lässt dieselben entleeren, wie es Zeit und Umstände gestatten, stets der Einwirkung von Druck und Luft ausgesetzt!

Dass die zu erwartenden Nachtheile bei starkem Verbrauche auch hier verschwinden, liegt auf der Hand, aber dann werden, wie in München in mancher Schankwirthschaft zu beobachten, auch sehr grosse, an das Tageslicht beförderte, gefüllte Fässer in kürzester Zeit entleert. Die nachtheiligen Wirkungen des Luftdruckes auf das Bier treten aber bei langsamerem Verbrauche in sich ununterbrochen steigendem Grade auf; hierin liegen die grossen und wichtigsten Bedenken gegen die Anwendung derartiger Einrichtungen begründet. Auch in sehr besuchten Bierschänken muss noch vor Schluss der Nacht ein neues Fass angebrochen werden und ist dann die ganze Nacht und den ruhigeren Vormittag hindurch der Einwirkung der zugepressten Luft ausgesetzt.

Die unlängbare Wichtigkeit des Bieres als weitverbreitetes Nahrungsmittel mag die etwas ausführlichere Besprechung entschuldigen, schliesslich gipfelt sich die Frage doch in dem Bedürfnisse der Einrichtung und den Anforderungen des Biergenusses!

Der Brauer muss sich im eigensten Vortheile für Unterlassung der Handhabung von Druck und Zufuhr von Luft bei seinem Erzeugniss erklären, beide Einwirkungen können bei einigermaassen längerer Dauer nur schädlich wirken. Dem Biertrinken bietet diese Einrichtung eben so wenig eine grössere Gewissheit, gutes Bier zu erlangen, ihm wird im Gegentheil das Verlangen als ein völlig berechtigtes erscheinen, dem Schankwirth die letzte Behandlung des Bieres selbst zuzuschieben, um ihn vertrauter mit der Aufbewahrung und dem Verschanke zu machen. Nur bei sehr gangbaren Wirthschaften wird dem Durstigen das Bier in der frischen Form der Kellerwärme geboten, immerhin durch den Druck so verändert, dass es rascher schaal wird. Bei so gangbarem Schanke bietet aber die oft eintretende Erneuerung des Fasses aus dem Keller dieselbe und grössere Bürgschaft des guten Erzeugnisses selbst ohne künstliche Kühlung. Bei schwächer gehenden Wirthschaften trägt die Einführung der Bierdruckeinrichtungen immer grössere Nachtheile im Gefolge, die durch Reinhaltung und Zufuhr von reiner Luft wohl gemindert, aber keineswegs gehoben werden.

Somit bleibt es allein übrig, diese Bierdruckeinrichtungen als sehr passende Erleichterung für den Wirth hinzustellen, der, wie schon erwähnt, vielleicht Leute ersparen kann; er vermeidet die sonst angezeigte Umfüllung des Bieres auf kleinere Fässer, das Herauffolen des Bieres aus dem Keller u. s. w. Dies sind aber wohl nur Annehmlichkeiten für den Wirth, eine weit grössere Sicherheit für gut zu erhaltendes Bier erhalten Brauer und Trinker durch den Wegfall derartiger Vorrichtungen!

---

### Jodeisen-Leberthran.

Von S. Draisma van Valkenburg in Leeuwarden.

Eine höfliche Einladung von Seiten der Rotterdamer Abtheilung der niederländischen Gesellschaft zur Beförderung der Pharmacie, die von mir befolgte Vorschrift zur Bereitung des Jodeisen-Leberthrans ins Formular aufnehmen zu lassen, veranlasst mich, einem Vorhaben Folge zu leisten, das schon öfter gefasst, doch bis jetzt nicht ausgeführt wurde, die Bekanntmachung nämlich jener Zubereitungsweise.

Die von mir befolgte Vorschrift ist diese:

Rp. Jodii	part.	1,25.
Ferri pulverati	-	2,50.
Ol. jecor. Aselli	-	98,50.

Das Jod werde in den Leberthran hineingethan und mit diesem während einiger Tage unter wiederholtem Rühren oder Schütteln in Berührung gelassen bis gänzliche Auflösung eingetreten ist und die Flüssigkeit, nachdem sie einige Zeit ruhig gestanden, eine spezifische Schwere anzeigt von 0,932 — 0,937 bei 13,5° — 21° C.<sup>1</sup>

Die Jod-Auflösung werde alsdann mit dem Eisen in einem fast ganz gefüllten und hermetisch geschlossenen Gefässe, während etwa 4 Stunden, geschüttelt oder gerührt, bis die Flüssigkeit eine purpurviolette Farbe angenommen hat und mit Jodkaliumkleister keine Reaction auf freies Jod mehr zeigt.

Man lässt alsdann die Auflösung im geschlossenen und fast ganz gefüllten Gefässe während 24 Stunden ruhig stehen und rühre oder schüttele sie nachher von neuem wenigstens eine Stunde lang, bis sich bei wiederholtem Schütteln (auch nach 24 Stunden) mit Jodkaliumstärkelösung ergeben hat, dass im Präparat jede Spur des freien Jods fehlt und dass es sich leicht zu einer hellgelben Mischung emulgiren lässt, also constant geblieben ist.

Alsdann lasse man die Mischung klar niederschlagen und überzeuge sich durch die spezifische Schwere und die Analyse, dass die gewünschte Combination zu Stande gekommen ist.

Der Thran werde aufbewahrt in gut geschlossenen und ganz gefüllten gelben Flaschen, welche der Luft möglichst wenig Oberfläche darbieten, und deren Inhalt genügt für nicht mehr als 5 Tage, weil absichtlich angestellte Versuche bewiesen haben, dass während dieser Zeit durch die Einwirkung der hinzugetretenen Luft keine Zersetzung stattfindet, oder eine so unbedeutende, dass man dieselbe ohne Gefahr unbeachtet lassen darf.

Das Präparat hat eine purpurviolette Farbe und ein spezifisches Gewicht von 0,937 — 0,940 bei 8° — 13° C.

---

1) Der gebrauchte Thran hatte eine spezifische Schwere von 0,920 — 0,928 bei 13,5° — 21° C.



Es enthält 1,23 % Jod und etwa 0,27 % Eisen, beides in gebundener Form.<sup>1</sup>

Indem man es mit einer verdünnten Stärkelösung schüttelt, darf man, sogar wenn Kaliumjodid hinzugefügt worden ist, keine Spur von Jod - Reaction finden.<sup>2</sup>

Der Jodeisen - Thran wird von mir bereitet in Quantitäten von 800 — 1000 Liter<sup>3</sup> in einem Gefässe, das mit mehreren in verschiedener Höhe angebrachten Zapfen und überdies mit einem Rührapparat versehen ist.

Das Gefäss kann hermetisch verschlossen werden. Alles ist von Eisen verfertigt. Bei der Zubereitung wurden dem Herrn Prof. van der Burg Proben des Thrans, der Jod - Auflösung, so wie auch der Jodeisen - Auflösung geschickt und erst nach dessen Analyse und Gutachten fuhr man mit der weitem Bereitung fort.

Bei der Bereitung grosser Quantitäten ist das französische Jod dem englischen vorzuziehen, weil letzteres, feiner zertheilt, sich mit den Thrantheilchen leichter zu einer zähen, zusammenhängenden Masse verbindet, welche, einmal gebildet, sich schwerlich zersetzen lässt. Bei der Bereitung einer kleinen Quantität kann die Auflösung des Jods sehr beschleunigt werden, ja sogar gleich stattfinden, wenn man feines Pulver des Jods in einem Mörser abreibt. Das anhaltende Schütteln mit Eisen darf auch dann nicht unterlassen werden.<sup>4</sup>

Dass bei der Zubereitung das anfangs gutbefundene Präparat nach 24 Stunden eine Reaction des freien Jods zeigt, findet darin

---

1) Je mehr die Luft bei der Zubereitung eingewirkt hat, je dunkler wird die Farbe und je grösser der Eisengehalt (der Bildung von Eisenoxyjodiden wegen).

2) Durch Kaliumjodid, welches sich des freien Jods bemächtigt, wird die Empfindlichkeit der Amylum - Probe bedeutend gesteigert.

3) Die Herren Doctoren und Apotheker erhalten gegen billigen Preis meinen Jodeisen - Leberthran, sowie meinen lofoter Leberthran. — Die Adresse ist: „Valkenburg“. Leeuwarden. Holland.

4) Obgleich augenscheinlich alles Jod sich in eine klare Flüssigkeit auflöst, ergiebt sich doch bei genauer Prüfung, besonders bei der Zubereitung einer grossen Masse, dass eine kleine Quantität einer dunkeln, am Boden des Gefässes festgeklebten Masse unaufgelöst zurückbleibt, trotz öfteren Ablösen. Diese Substanz ist unauf löslich in Aether. Wenn sie erhitzt wird, verbrennt sie fast ganz. Bei mikroskopischer Prüfung war keine Krystallbildung wahrzunehmen. Die Abscheidung dieser Substanz bedingt wahrscheinlich den besseren Geruch und Geschmack des Jodeisen - Thrans.

seinen Grund, dass auch ein wenig Ferrijodid zu entstehen scheint, welches bald in Ferrojodid und Jod zerlegt wird.

Die violette Färbung wird veranlasst durch Spuren Ferrioxijodid, dessen Bildung kaum ganz zu verhindern ist, wenn nicht beim Schütteln mit dem Eisen jede Spur der Luft fern gehalten wird.

Ein solches Präparat, ganz ohne Ferrioxijodid, würde aber nicht erwünscht sein, da es wenig dunkler als der gebrauchte Thran, in Berührung mit der Luft gleich die eigenthümlich dunkelviolette Färbung bekommt, und sogar als empfindliches und charakteristisches Reactif für Sauerstoff benutzt werden kann.

Dass indessen, ohne jene Vorsichtsmaassregeln, die Quantität jener Oxyjodide, bei übrigens richtiger Bereitung (obgleich hinreichend für die Farbe), nur unbedeutend sein kann, ergibt sich aus den Resultaten der Analyse.

Die oxydirbaren Eigenschaften des Präparats treten deutlich hervor, wenn man ein Tröpfchen auf eine Porzellanschale ausgiesst und der Luft aussetzt. Gleich werden dann verschiedene Farbenwechsel wahrgenommen, indem die Flüssigkeit am Ende wenig dunkler ist als der Thran, den man anfangs genommen hat.

Hat man dabei durch Blasen den Tropfen auf der Schale in Bewegung gesetzt, so geht obengenannte Wirkung noch schneller vor sich, wobei sowohl die höhere Temperatur als der Wasserdampf des Athems mitwirken.

Bemerkungswerth ist auch die schädliche Wirkung durch Spuren Wassers veranlasst, weshalb einmal eine Zubereitung von 10 Tonnen Thran gänzlich fehlschlug. Will man sich davon überzeugen, so schüttele man in einem geschlossenen Fläschchen etwa 10 g. mit einem einzigen Tropfen Wasser, wodurch bald sehr bedeutender Farbenwechsel eintreten wird.

Das Wasser scheint dabei dem Thran das Ferrojodid zum Theil zu entziehen und durch gegenseitige Wirkung zu zersetzen.

Noch soll bemerkt werden, dass die Quantität des Eisens absichtlich so reichlich genommen worden ist, um die Combination zu beschleunigen.

Ist das Präparat einmal gut bereitet, so bleibt es (wie ein absichtlich angestellter Versuch bewiesen hat), bei guter Verwahrung constant.

Leeuwarden, 20. Juli 1880.

## Aschen-Bestandtheile im weissen Leberthran.

Von Prof. E. A. van der Burg.

Im ersten Theil von G. J. Mulders „Scheikundige Onderzoekingen“ sagt Dr. L. J. de Jongh, Seite 479 seiner „Chemischen Nachforschungen über die Zusammensetzung des Leberthrans“:

„Nicht weniger verschieden ist die Reihe anorganischer Grundstoffe, welche wir als Bestandtheile des Leberthrans kennen gelernt haben, von denen, welche andre Chemiker davon angeben.“ Weiter, Seite 480, Zeile 10 v. o., lesen wir: „Warum übrigens Marder, so viel uns bekannt ist, der einzige, welcher bisher die anorganischen Bestandtheile des Leberthrans mehr bestimmt angegeben, keine Phosphorsäure gefunden hat, findet nur darin seinen Grund, dass er dieselbe im Leberthran nicht gesucht hat.“<sup>1</sup>

„Indem wir somit die Gründe anzeigen,<sup>1</sup> welche den Unterschied unsrer Ergebnisse mit denen von Andern herbeiführen, (auch auf einige andere Abweichungen war hingewiesen), glauben wir uns einer strengen Pflicht<sup>1</sup> erledigt zu haben.

Werfen wir jetzt einen Blick auf die Resultate, welche sich aus unsren eignen Nachforschungen für die drei verschiedenen Sorten des Leberthrans ergeben haben, so bemerken wir hier eine Verschiedenheit, wodurch mit Gewissheit der Unterschied der untersuchten Thransorten bedingt wird. So finden wir die weisseren Sorten reichhaltiger an anorganischen Bestandtheilen, als die bräunlichere Sorte.“

Zur weitem Erläuterung hebt Dr. de Jongh hervor, dass, nach seiner Analyse, u. A. im weissen Thran fast die doppelte Quantität der Phosphorsäure und mehr als die doppelte Quantität des Kalks gefunden wird, welche sich im bräunlichen Thran vorfindet.

Bei der Erwägung, dass sich eigentlich keine oder nur sehr unbedeutende Spuren feuerfester Stoffe im weissen Leberthran finden, scheint es nicht ohne Wichtigkeit, nachzuforschen, wie die Ziffern des Herrn Dr. de Jongh entstanden sind.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Schwefelsäure wurde eine abgewogene Quantität Thran mit Aetzkali verseift und

---

1) Ich unterstreiche. v. d. Burg.

diese Seife mit Salzsäure zersetzt. Nach Entfernung der Fettsäuren wurde die Phosphorsäure im Filtrat als Eisenphosphat bestimmt und die Schwefelsäure als Barytsalz.

Zur quantitativen Bestimmung von Kalk, Magnesia und Natron wurde eine abgewogene Quantität verkohlt, die Kohle mit Salzsäure ausgelaugt, und in der sauren Flüssigkeit die Phosphorsäure als Eisenverbindung geschieden. Im Filtrat wurde jetzt der Kalk als Oxalat und dann die Magnesia als Ammonphosphat niedergeschlagen. Dem Filtrat wurde endlich Schwefelsäure zugefügt und dann in einem Platina-Schmelztiegel verdampft, geglüht, gewogen und, da keine Spur von Kali vorhanden war, der Rückstand als  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  in Rechnung gestellt.

100 Th. Leberthran enthielten hiernach:

0,09135	%	Phosphorsäure,
0,07100	-	Schwefelsäure,
0,15150	-	Kalk,
0,00880	-	Magnesia,
0,05540	-	Natron,

also 0,37805 % anorganische Grundstoffe,

oder 0,32265 - Aschen-Bestandtheile, wenn man

das Natron, als Chlornatrium verdampft, nicht mitrechnet. Diese Ergebnisse beweisen, dass bei der Bearbeitung von sogar 35 g. weissen Thrans eine kaum wägbare Quantität Asche zurückbleibt. Hierzu diene der weisse lofoter Leberthran des Herrn Draisma van Valkenburg, und sind öfters gleiche Erfolge erhalten worden.

Auch andre Thransorten lieferten ähnliche Resultate. So liess z. B. englischer, sehr klarer Thran, bei der Verbrennung von 23,867 g. Thrans 0,0005 g. einer hellbraunrothen Asche zurück, in welcher nur Eisen, aber nicht bestimmt Kalk nachzuweisen war; also 0,002 %.

Man verbrannte gleichfalls 22,408 g. von Herrn Dr. de Jongh's Thran, der im Vergleich mit den beiden oben genannten Sorten dunkler gefärbt ist, und man erhielt 2 mg. Asche, worin Eisen und Kalk nachgewiesen werden konnten, also 0,009 %.

Man darf also mit Gewissheit behaupten, der weisse Leberthran enthalte keine, oder wenigstens nur äusserst unbedeutende, kaum wägbare Aschen-Bestandtheile.

Die Resultate des Herrn Dr. de Jongh, wenn wirklich durch die Analyse erhalten, können nur von den Reagentien oder den benutzten Gefässen herrühren.

### **Analyse des Jodeisen - Leberthrans.**

Von Herrn Prof. E. A. van der Burg.

In Betracht meiner oben erwähnten Resultate, woraus sich ergab, dass weisser Leberthran bei Verbrennung nur äusserst unbedeutende, kaum wägbare Quantitäten Asche zurücklässt, kann der Eisengehalt im Jodeisen - Thran nur bestimmt werden, wenn man wenigstens 20 g. in einem Porzellan - oder Platin - Gefäss verbrennt, und alsdann das dabei zurückgebliebene Eisenoxyd wiegt. Multiplicirt man dessen Gewicht mit 0,7, so erhält man den Eisengehalt des Thrans. Bei einem völlig richtigen Gehalt beträgt die Quantität desselben 0,27 %. Die Verbrennung muss mit einiger Vorsicht geschehen, weil sie sehr lebhaft stattfindet und man sonst der Gefahr ausgesetzt ist, dass die Flüssigkeit überkocht und die Bestimmung misslingt. Das Gefäss (ich brauche immer eine Platinaschale) sei nicht über  $\frac{1}{6}$  mit dem Thran gefüllt. Die Erhitzung geschieht in dem Abzug für schädliche Gase oder unter dem Schornstein. Die violette Farbe verwandelt sich dabei in eine braunrothe. Sobald dieses Moment eingetreten ist, werden genug brennbare Dünste entwickelt, um bei der Annäherung einer Flamme entzündet zu werden und brennend zu bleiben. — Alsdann entferne man die Gasflamme und lasse die Verbrennung (welche mit sehr grosser Flamme vor sich geht), ruhig fort dauern. — Hat diese stattgefunden, so erhitze man von neuem, und wieder werden einige entzündbare Gase ausgetrieben.

Ist der Thran endlich ganz verkohlt, so wird durch starke Erhitzung die Kohle völlig verbrannt. Man kann die Verbrennung sehr beschleunigen, indem man die Masse öfters abkühlen lässt, die Kohletheilchen mit einem Tröpfchen Wasser anfeuchtet, vorsichtig verdampft und dann von neuem glüht. Die bei Abkühlung hellrothe Asche kann als reines Eisenoxyd betrachtet werden. Will man sich dessen näher überzeugen, so wird die Asche in Salzsäure gelöst, durch Zink reducirt und das Eisen auf die

bekannte Weise durch eine titrirte Auflösung von Kaliumpermanganat ermittelt.

Zur Jodbestimmung genügen 5 g. des Thrans. Man verseift diesen mit einer alkoholischen Kaliauflösung (welche natürlich jodfrei sein muss), durch eine zweistündige Erhitzung in einem Porzellan-Tiegel, auf einem Wasserbade. Hierauf wird die entstandene Seife durch vorsichtige Erhitzung im nämlichen Tiegel völlig verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgelaugt, bis sie nicht mehr alkalisch reagirt (die Auflösung muss bei völliger Verbrennung der organischen Stoffe völlig farblos sein), die klare Flüssigkeit mit Salzsäure schwach sauer gemacht und mit einer Palladium-Auflösung präcipitirt. Das Präcipitat kann als solches oder, nachdem es erhitzt ist, als Palladium-Metall gewogen werden. Hat das Präparat die erforderliche Zusammensetzung, so liefern 5 g. etwa 87 Millig. Jod-Palladium, oder beinahe 25 Millig. Palladium.

---

## B. Monatsbericht.

---

Ueber den Säure-Gehalt des Spiritus formicarum macht Dr. F. Gerhard einige interessante Mittheilungen und berichtigt dabei einen Irrthum in Hager's Handbuch der pharmaceutischen Praxis, wo sich die Angabe findet, das Spirit. formic. Ph. Germ. etwa 10 % Ameisensäure enthalte, während er thatsächlich höchstens 1 % enthält. In drei Proben von Ameisenspiritus fand Verf. durch Titriren mit Kali 0,73, 0,76 und 0,82 % Ameisensäure; alle drei Sorten gaben bei der von der Pharmacopöa geforderten Prüfung eine schöne Krystallisation, die Flüssigkeiten waren nahezu ganz mit den Krystallen von ameisensaurem Blei erfüllt und enthielten demnach jedenfalls so viel an Ameisensäure, wie die Verfasser der Pharmacopöa im Auge gehabt haben. Dahingegen setzte ein anderer Spiritus, der, obgleich in richtiger Weise nach Vorschrift der Pharmacopöa destillirt, nur 0,35 % Ameisensäure enthielt, erst nach längerem Stehen wenige Krystalle ab. Es blieb die einem Procentgehalte von 0,35 Säure entsprechende Menge ameisensaures Blei gelöst.

Es stimmen diese Wahrnehmungen auch mit den Angaben von Flückiger überein, denn derselbe führt in seiner Pharmaceut. Chemie an, dass der in normalem Ameisenspiritus beim Versetzen mit  $\frac{1}{20}$  Bleiessig entstehende Krystallabsatz  $1\frac{1}{3}$  Procent betrage.

1  $\frac{1}{3}$  % ameisensaures Blei entspricht etwa 0,4 % Ameisensäure; wenn daher Flückiger's Ameisenspiritus 0,8 % Säure enthalten hat, wie Verfassers drei Proben, so ist etwa die Hälfte des ameisensauren Bleis abgeschieden und die andere Hälfte vorläufig gelöst geblieben, wie schon oben erörtert worden ist. (*Pharm. Centralhalle*, 1880, No. 28.) G. H.

**Die Prüfung der Salzsäure** auf arsenige und auf schweflige Säure versuchte G. A. Ziegeler in eine Operation zu vereinigen und es gelang ihm dies auf folgende einfache Art.

In einem etwas grösseren Pulverhafen wird in gewöhnlicher Weise mit der zu untersuchenden Säure Wasserstoffgas entwickelt und das Gas in zwei kleinere hintereinander stehende Pulverhäfen geleitet, die als Absorptionsgefässe dienen und die jedes zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt sind. In das erste wird ein Tropfen ammoniakalischer Kupferchloridlösung, in das zweite ein Tropfen Silbernitratlösung gegeben. Die Kupferlösung absorbiert das Schwefelwasserstoffgas vollständig, während sie das Arsenwasserstoffgas unzersetzt passiren lässt, welches sich dann in der Silberlösung zu erkennen giebt. Dass bei grosser Verunreinigung mit schwefliger Säure genügend Kupfer vorgelegt sein muss, ist selbstverständlich, so lange aber der Inhalt des ersten Absorptionsgefässes einen schwachen blauen Schein zeigt, gelangt kein Schwefelwasserstoff in die Silberlösung, während anderseits selbst die geringsten Spuren sich durch Schwärzung des in die Kupferlösung ragenden Entbindungsrohres zu erkennen geben. Die Empfindlichkeit der Arsenwasserstoff-Reaction auf Silberlösung ist bekannt. (*Pharmac. Centralhalle*, 1880. No. 29.) G. H.

**Gegen Ozaena** (stinkende Nasengeschwüre) wendet Dr. G. Letzel Jodoform mit ebenso günstigen Erfolgen an, als die sind, welche durch Jodoformapplication bei chronischen Otorrhoeen erzielt wurden. Er lässt 2 g. Jodoform mit 10 g. Gummi arabic. zu einem Schnupfpulver mischen und davon täglich 3—6 Male eine Prise in beide Nasenlöcher einziehen. Vor dem Schnupfen des Pulvers lässt er erst die Nasendouche gebrauchen und entfernt so weit möglich die Borken mittelst Ohrlöffel. — Der unangenehme Jodoformgeruch wird von den Angehörigen doch noch lieber ertragen, als der gräuliche Gestank der betreffenden Ozaena. (*Med. Centr.-Zeitg.*, 1880. No. 45.) G. H.

**Wässriger Firniss für Drucke auf mattem Papier.** — Um Drucken auf mattem Papiere, insbesondere den Lichtdrucken auf gewöhnlichem Druckpapiere jenen eigenthümlichen Glanz zu ertheilen, welcher für Albuminpapier charakteristisch ist, bedarf man eines Firnisses oder Lackes. Die weingeistigen Lacke ver-

langen ein vorhergehendes Gelatiniren des Papires (Durchziehen durch eine warme Gelatinelösung und Trocknen), weil sie sonst durchschlagen würden; um diese zeitraubende Manipulation zu umgehen und die Drucke direct firnissen zu können, verwendet man in neuerer Zeit sogenannte Wasserlacke und Dr. E. Geissler hat gefunden, dass ein solcher von vorzüglichster Beschaffenheit durch einfaches Lösen von Schellack in einer Lösung von Borax erhalten werden kann. 1 Theil gebleichter Schellack löst sich in 2 Theilen gesättigter Boraxlösung. Jede Anwendung von Wärme, wodurch der Lack leicht eine schwach röthliche Färbung annimmt, ist zu vermeiden; man pulvert den gebleichten Schellack, der bis dahin im Kühlen und am besten unter Wasser aufzubewahren ist, unmittelbar vor dem Gebrauche, bringt das Pulver in die Boraxlösung und schüttelt häufig um. In Zeit von 2 bis 3 Tagen hat sich der Schellack völlig gelöst und der Firniss ist fertig. — Dieser Lack lässt sich nicht nur unmittelbar zum Glänzendmachen von Drucksachen, Bildern, Lithographien u. s. w. verwenden (man lässt zu diesem Zwecke das glänzend zu machende Papier kurze Zeit auf dem Lacke schwimmen und hängt es dann zum Trocknen auf), er eignet sich auch ganz ausgezeichnet zum Glänzendmachen der Wäsche, als Appreturmittel. Stärkekleister, welchem eine kleine Menge dieser Schellacklösung zugefügt ist, ertheilt bei der üblichen Behandlung der Wäsche dieser hohen Glanz und macht sie weit widerstandsfähiger gegen Nässe, Staub u. dergl., als alle sogenannten Glanzstärken und Wäscheglanze. (*Pharmac. Centralhalle*, 1880. No. 32.) G. H.

**Einfache Methode zur Bestimmung der temporären Härte des Wassers.** — Diese Methode von V. Wartha, welche innerhalb weniger Minuten fast eben so genau die temporäre Härte eines Wassers bestimmen lässt, als das in längerer Zeit mit den bisherigen Methoden der Fall war, ist kurz folgende. Man benutzt eine ca. 30 — 40 Ctm. lange, an einem Ende rund zugeschmolzene Glasröhre, an der eine untere Marke den Rauminhalt von 10 C.C. bezeichnet. Von dort aufwärts bis zur Mündung ist die Röhre in 0,1 C.C. getheilt. Man füllt nun die Röhre bis zur Marke mit dem zu untersuchenden Wasser (10 C.C.), fügt ein Stückchen mit Campecheholzextract gefärbten Filtrirpapiers hinzu, welches eine violette Färbung hervorruft, und setzt aus einer Tropfflasche so lange Hundertstel-Normalsalzsäure hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit sich mehr dem Orange nähert. Nun verschliesst man die Röhre mit dem Daumen und schüttelt tüchtig; der grösste Theil CO<sup>2</sup> entweicht und die Flüssigkeit wird wieder roth. Man setzt dann wieder Säure hinzu, schüttelt abermals und wiederholt diese Procedur so lange, bis der nächste Tropfen der Säure die Farbe der Flüssigkeit in ein helles Citronengelb umwandelt, welcher Punkt



bei geringer Uebung mit grösster Schärfe getroffen wird. Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalsäure liest man an der Röhre selbst ab und rechnet auf Calciumcarbonat um. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1195.) C. J.

**Borsäure als Conservativ für Fleisch.** — Endemann erklärt, dass nach seinen Versuchen die Borsäure an sich nichts zur Conservirung von Fleisch thut, sondern dass sie nur wirkt, indem sie die im Fleische enthaltenen phosphorsauren Salze in saure Salze verwandelt. Den gleichen Zweck erreicht man, wenn statt der Borsäure Salzsäure oder noch besser Phosphorsäure angewendet wird. Die sauren Phosphate erhalten das Fleisch; sind sie demselben irgendwie entnommen, z. B. durch Pökeln in Kochsalz, so kann Borsäure zur Conservirung des Fleisches nichts mehr leisten. (*The Pharm. Journal and Transact. Third Ser. No. 512. 1880. p. 836.*) Wp.

**Flaschenbouillon.** — Dr. J. Uffelman macht von Neuem auf den diätischen Werth der Flaschenbouillon aufmerksam und giebt dazu folgende Vorschrift: Frisches, möglichst entfettetes Rindfleisch oder Kalbfleisch wird, nachdem es in kleine, etwa bohnergrosse Stückchen zerschnitten worden ist, zu 250 bis 500 g., doch ohne jeglichen Zusatz, in eine gereinigte Flasche gebracht, letztere verkorkt, in ein Gefäss mit warmem Wasser gestellt, dieses langsam erhitzt und 35—45 Minuten bis nahe zum Sieden und zuletzt kurze Zeit zum Sieden gebracht. Wird die Flasche dann herausgenommen, so findet sich in ihr eine gelbliche oder bräunliche Brühe, die sogenannte Flaschenbouillon, welche von dem Fleische abgessen und ungeseht verabreicht wird. Das erzielte Quantum entspricht ca. dem 3. Theil des verbrauchten Fleisches. (*Archiv f. Kinderhk. I. Bd. 3. Heft. Med. chirg. Rundschau. Jahrg. XXI. pag. 106.*) C. Sch.

**Den Einfluss der Sauerstoffzufuhr auf die Gährung** studirte A. Mayer. Während man nach Pasteur's Gährungstheorie den Einfluss des Sauerstoffs auf eine in alkoholischer Gährung befindliche Flüssigkeit als einen wohl die Hefevegetation begünstigenden, aber direct gährungsfeindlichen auffasste, was besonders von Brefeld verfochten wurde, stellte im vergangenen Jahre C. von Nägeli gerade den umgekehrten Satz auf und behauptete die directe Nützlichkeit des Sauerstoffs für die Gährung selber. A. Mayer kommt nunmehr durch seine Versuche zu dem Resultate, dass der Sauerstoff ohne merklichen directen Einfluss auf die Gährung ist und dieselbe nur insofern begünstigt, als, wie bekannt, die Hefenvermehrung durch ihn gefördert wird. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1163.) C. J.

**Eurotin, eine neue Art Diastase und deren Wirkung auf Stärke.** — Die Japanesen gebrauchen nach Atkinson diesen Körper beim Bierbrauen aus Reis und stellen ihn folgendermaassen dar: gewaschener Reis wird in Wasser eingeweicht, dann in Dampf erhitzt, bis die Stärke desselben gallertartig geworden. Lauwarm wird diese Gallerte mit den Sporen von *Eurotium Oryzae* besprengt und drei Tage an einen warmen Ort gestellt. Die Masse, Koji von den Japanesen genannt, ist jetzt mit den seidenartigen Fäden des Myceliums durchzogen und wird so statt des Malzes zum Bierbrauen verwendet. Mit Wasser behandelt, giebt sie eine, Fehling's Lösung reducirende Flüssigkeit, auch Alkohol zieht Zucker aus. Stärkekleister wird dadurch bei 45 bis 50° flüssig gemacht. Nach Atkinson bildet sich hierbei Glycose und Dextrin, keine Malthose, wie bei unserem Maischverfahren. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 512. 1880. p. 839.*) Wp.

**Verhalten der Stärke gegen Glycerin.** — K. Zulkowsky berichtet: Rührt man in 1 kg. conc. Glycerin ca. 60 g. zerriebener Stärke und erhitzt in einer Porzellanschale unter fortwährendem Umrühren, so findet zunächst ein starkes Aufquellen der Stärkekörnchen statt. Bei 130° ist die Masse so consistent geworden, dass nur mit Mühe gerührt werden kann; dann nimmt die Consistenz wieder ab und bei 170° ist die Stärke völlig gelöst und die Lösung so klar, dass man bis auf den Boden der Schale sehen kann. Lässt man die Glycerinlösung erkalten, so bleibt die Stärke gelöst; doch wird die Flüssigkeit consistent. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich die etwa unverändert gebliebene Stärke als Kleister aus und aus dem Filtrat lässt sich die löslich gewordene Stärke durch starken Weingeist ausfällen. Daraus geht hervor, dass beide Modificationen der Stärke in Glycerin löslich sind.

Die so gewonnene lösliche Stärke löst sich in Wasser und selbst in verdünntem Weingeist sehr leicht und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als farbloser, spröder, glasartiger Rückstand, welcher in Wasser unlöslich ist. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene stark nach rechts und wird durch Jod prachtvoll blau gefärbt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1395.*) C. J.

**Ueber die relative Intensität der Spectrallinien des Wasserstoffs und Stickstoffs in Bezug auf die Constitution der Nebelflecken** sagt Fievez, es erscheine als sehr wahrscheinlich, dass ein bekanntes Element in einem Himmelskörper existire, sobald die Gegenwart auch nur einer einzigen Linie des diesem Elemente zukommenden Spectrums nachgewiesen sei. Wenn wir z. B. in dem Spectrum von Nebelflecken denjenigen Linien des Wasserstoffs und Stickstoffs begegnen, welche zuletzt ausgelöscht

werden, so würde uns das Vorkommen einer einzigen derartigen Linie schon zu der Annahme berechtigen, dass das betreffende Element an der Zusammensetzung jener leuchtenden Dunstmassen theilhaftig sei, denn die Vermuthung liegt nahe, dass die fehlenden übrigen Linien des Spectrums des betreffenden Elementes auf ihrem Wege durch den Weltraum, weil weniger stark, ausgelöscht worden und verloren gegangen sind, um vielleicht eines Tages unserem mit besseren als den heutigen Instrumenten bewaffneten Auge gleichfalls zu erscheinen. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XX. pag. 179.*) C. Kr.

**Löslichkeit fester Körper in Gasen.** — Aus den Versuchen von De la Tour und Andrews geht nach Lenier hervor, dass es für Gase eine gewisse Temperatur giebt, über welche hinaus kein noch so starker Druck im Stande ist, sie zur Flüssigkeit zu condensiren, und dass andererseits unterhalb derselben schon eine geringe Erhöhung des Drucks ihr Flüssigwerden bewirkt. Andrews nennt diese Temperatur den kritischen Punkt. Für Kohlenoxyd ist derselbe 87,7 Fht., für Alkohol 454,3, für Schwefelkohlenstoff 523,3, für Kohlentetrachlorid 523 Fht. Wasser hat nach De la Tour seinen kritischen Punkt bei 773 Fht. Es wirkt bei demselben unter starkem Druck so auflösend auf Glas, dass der Apparat zum Versuche kaum tauglich ist. Der kritische Punkt für Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff liegt ohne Zweifel bei sehr niedriger Temperatur, die jedoch von Cailletet und Pictet bekanntlich erreicht wurde.

Andrews fand es beim Kohlenoxyd schwer, genau den Uebergangspunkt des Gases zur Flüssigkeit und umgekehrt zu beobachten; die Oberflächenlinie der Flüssigkeit, ihre Strahlenbrechung, ihr Aufwallen bei vermindertem Druck dienten ihm als Anhaltspunkte. Hannag und Hogarth kamen auf den Gedanken, dass, da feste Körper gewöhnlich nicht für in Gasen löslich gehalten werden, die Abscheidung eines in einer Flüssigkeit zuvor gelösten und bei der Temperatur des Versuchs sich nicht verflüchtigenden Körpers in dem Momente, wo diese Flüssigkeit durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in Gas verwandelt wird, zum Indicator des kritischen Punktes dienen könne. Sie erhitzen eine alkoholische Lösung von Jodkalium auf 716°, etwa 280° über den kritischen Punkt des Alkohols, wo also der Flüssigkeitszustand desselben längst aufgehört hatte. Es fand keine Ausscheidung von Jodkalium statt. Zu demselben Resultate ist nun auch Lenier gekommen. H. u. H. brachten in einen eigens dazu hergestellten Apparat einen Krystall von Jodkalium in Alkoholgas, der sich vollständig auflöste, doch bei plötzlicher Veränderung des Drucks sich wieder ausschied und zwar im krystallinischen Zustande. Mit andern Substanzen erhielten sie dasselbe Resultat, in einigen Fällen trat chemische Reaction

ein. Sie versuchten auch Natrium in Ammoniakgas und Wasserstoffgas zu lösen und mit dem letztern gelang es. So glauben sie die Löslichkeit fester Körper in Gasen constatirt zu haben. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die Ausscheidung fester, in Gasen gelöster Körper immer im krystallinischen Zustande stattfindet. H. und H. behaupten darnach, Kohlenstoff auf solche Weise in Krystallform dargestellt zu haben. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 514. 1880. p. 876.*) Wp.

**Ueber die Zerlegung des Baryumdioxydes** theilt Bous-singault die interessante Thatsache mit, dass Baryt bei einer und derselben Temperatur (dunkler Rothgluth), unter gewöhnlichem Luftdruck Sauerstoffgas bindet, welches sich jedoch wieder davon trennt, sobald das gebildete Bioxyd der Einwirkung des luftleeren Raumes unterworfen wird. Er fand durch geeignete Versuche, dass diese Absorption des Sauerstoffes ungefähr bei 450° stattfindet und dass das so gebildete Bioxyd bei dem nämlichen Hitzgrad durch Einwirkung des luftleeren Raumes zerlegt wurde. Baryumdioxyd kann demnach bei dunkler Rothgluth im luftleeren Raume nicht bestehen und bedürfen wir bei gewöhnlichem Luftdrucke der Anwendung einer viel höheren Temperatur, um das Baryumdioxyd in seine Elemente zu zerlegen, als dies im luftleeren Raume nöthig gewesen wäre. Wird bei der Zerlegung des Baryumdioxydes eine zu hohe Temperatur angewendet, so verliert der Baryt die Fähigkeit zu einer neuen Höheroxydation. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XIX. pag. 464.*)

C. Kr.

**Wirkung von angesäuertem Wasser auf Eisen und Stahl.** — Hughes hat die Beobachtung gemacht, dass Eisen- und Stahl-Draht durch Eintauchen in eine 10procentige Schwefelsäure schon nach einigen Minuten ganz spröde wird. Er glaubt, dass dies von einer Absorption von Wasserstoff durch das Metall herrühre, da dasselbe durch Glühen wieder geschmeidig wird. Ein Viertelzoll dicke Eisenstäbe werden in gleicher Weise durch nascenten Wasserstoff afficirt und in diesem Zustande der Hydrogenisation sind sie stärker negativ und oxydiren sich nicht. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. Nro. 514. 1880. pag. 872.*) Wp.

**Einwirkung von Aetznatron auf Gusseisen.** — Bekanntlich werden gusseiserne Gefässe, in denen Aetznatron andauernd geschmolzen wird, nach und nach angegriffen. Die Wände eines Kessels, welche lange Zeit der Einwirkung von geschmolzenem Natron bei einer verhältnissmässig hohen Temperatur ausgesetzt waren, zeigten sich bis auf Fingerdicke zerstört. Das Gusseisen

war in eine zerreibliche Masse verwandelt, die wesentlich aus glänzenden Krystallblättchen bestand. Durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser von anhängendem Aetznatron und Natronsalzen befreit, zeigten sie einen starken Metallglanz und eine dunkle, bräunlich-violette Broncefarbe. Sie haben nach Brank und Gräbe die Zusammensetzung  $\text{Fe}^2\text{H}^2\text{O}^4$  und 2,91 bis 2,92 spec. Gew.  $\text{HCl}$  löst das krystallisirte Eisenhydroxyd in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen. Verdünnte  $\text{HNO}^3$  und  $\text{H}^2\text{SO}^4$  sind in der Kälte fast ohne Einwirkung auf die Krystalle, lösen sie dagegen langsam beim Erwärmen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 13, 725.) C. J.

**Bestimmung des Kupfers in Kupfererzen und Legirungen.** — Die Methode beruht nach Haddoch auf der Abscheidung des Kupfers im metallischen Zustande durch den elektrischen Strom. Die Lösung des kupferhaltigen Erzes oder der Legirung in Salpetersäure oder Schwefelsäure wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., verdünnt mit 6 Thln. Wasser, wieder aufgenommen und mit dieser Flüssigkeit ein Becherglas halb gefüllt. Man setzt einige Tropfen Weinsäuresolution hinzu, um bei etwaiger Gegenwart von Blei die Bildung von Superoxyd durch den Strom zu verhüten. Alsdann bringt man in die Flüssigkeit eine Spirale von Platindraht, so dass derselbe die Wände des Glases berührt. Ferner hängt man in die Flüssigkeit ein Platinblech, das breit genug ist, um die Spirale zu berühren und durch einen Draht mit dem Zinkpole einer schwachen Bunsen'schen Batterie in Verbindung steht, während die Spirale durch einen Draht mit dem Kupferpole verbunden ist. Sofort nach Schliessung der Batterie schlägt sich das Kupfer auf dem Platinblech nieder als fester Ueberzug. Nach einigen Stunden ist der Process zu Ende. Man giesst nun Wasser in den Becher bis zum Ueberlaufen und wiederholt dies so lange, bis die ursprüngliche Salzlösung völlig fortgespült ist. Das Platinblech wird vom Drahte abgelöst, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und endlich bei  $100^\circ$  getrocknet und gewogen. Das daran haftende Kupfer wird mit Salpetersäure fortgenommen, durch den Gewichtsverlust des Blechs erfährt man die Menge desselben.

Wenn die Kupfersolution auch Arsenik enthält, so wird dieses schliesslich auf dem Platin mit niedergeschlagen, vielleicht als Legirung mit dem Kupfer. Zur Trennung der beiden Körper löst man in Säuren, übersättigt mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff hinein, wodurch das Kupfer gefällt wird, während das Arsen im Schwefelammon gelöst bleibt. Die das Arsen gelöst enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Säure versetzt, das sich niederschlagende Schwefelarsen in Salpetersäure gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 510. 1880. p. 802.*) Wp.

**Verflüchtigung fester Körper im Vacuo.** — Hermann und McLeod destillirten Schwefel im luftleer gemachten zugeschmolzenen Rohr bei der Temperatur des siedenden Wassers,  $110^{\circ}$  unter seinem Schmelzpunkte. Die Dämpfe condensirten sich zunächst in kleinen Tropfen, die nach einiger Zeit völlig in Krystalle übergingen. Phosphor, in gleicher Weise destillirt, condensirte sich, wenn die Destillation im Tageslichte stattfand, in kleinen gelben Krystallen, wenn aber die Operation im Dunkeln vorgenommen wurde, so schieden sich demantglänzende, völlig farblose durchsichtige Krystalle aus, die im Tageslichte rau und opak wurden und sich gelb oder roth färbten. Nach McLeod rührt diese Veränderung wahrscheinlich daher, dass dem zur Destillation verwendeten Phosphor, der blos mit Papier abgetrocknet war, noch etwas Wasser und Luft anhing. Ein vollkommen trockner und luftfreier Phosphor giebt völlig farblose Krystalle, die sich im Lichte nur dann gelb färben, wenn sie mit ausgekochtem Wasser in Berührung gewesen, und sich mit einem weissen Ueberzuge bekleiden, wenn lufthaltiges Wasser angewendet wird. Hermann hat noch die Beobachtung gemacht, dass Phosphor, im zugeschmolzenen Rohre auf  $140^{\circ}$  erhitzt, überschmolzen wird und sich nach dem Abkühlen Monate lang flüssig erhält. Im Lichte röthet er sich nicht. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 513. 1880. pag. 865.*) Wp.

**Platinmetalle.** — Aus einer Arbeit von Th. Wilm über die farikmässige Scheidung der Platinerze, Verarbeitung von Platinrückständen u. s. w. ergeben sich als wichtigste Resultate die folgenden.

1) Entgegen den herrschenden Angaben, zeigen alle durch Zink höchst fein vertheilt gefällte Platinerze eine beträchtliche Löslichkeit in  $\text{HNO}_3$ , so dass sich aus einem solchen Gemenge das Palladium allein nicht durch diese Säure ausziehen lässt. Reines Pd ist selbst in dünnen Blechen schwer in  $\text{HNO}_3$  löslich, alle anderen Platinmetalle dagegen in einigermaassen compakteren Zustande vollkommen unlöslich.

2) Eben so wenig gelingt die Trennung des Pd allein aus einer Lösung, die neben anderen Platinmetallen noch unedle Metalle, wie Cu, Pb u. a. enthält, durch Schütteln der Lösung mit Hg, da letzteres ausser dem Pd auch sämmtliche anderen Platinmetalle niederschlägt.

3) Aus den mit Hg niedergeschlagenen Platinmetallen lässt sich durch einfaches Abdestilliren und nachheriges Glühen kein von Quecksilber freies Metall erhalten, da ein Theil Hg sich hierbei fest mit den Platinmetallen vereinigt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1198.*) C. J.

**Atomgewicht des Tellurs.** — Dasselbe wurde von W. L. Wille von neuem bestimmt und zwar in 3 verschiedenen Versuchsreihen durch Oxydation mit Salpetersäure, mit Königswasser und aus der Analyse von Tellurkaliumbromid und beziehungsweise zu 127,80, 127,99 und 126,83 gefunden. Es folgt hieraus, dass das Atomgewicht des Tellurs nicht zwischen dem des Jods und Antimons liegt, sondern grösser ist als das des Jods, welches deshalb in Mendelejeff's System vor das Tellur zu stellen ist. (*Liebig's Ann. Chem.* 202, 242.) C. J.

**Ultramarin.** — Einer ungemein eingehenden Arbeit, in welcher K. Heumann die Beziehungen des Ultramarins zu den Mineralien der Lasursteingruppe, die Beziehungen zwischen weissem und blauem Ultramarin, das sogenannte „färbende Princip“ des Ultramarins, die neueren Ultramarintheorien u. s. w. bespricht, entnehme ich nur etliche Notizen über die Genesis der Ultramarinverbindungen. Die Entstehung des Ultramarins aus den Mineralien beginnt ohne Frage mit der Aufschliessung des Thons durch die Soda oder durch das aus Soda und Schwefel oder Natriumsulfat und Kohle entstehende Natriumsulfid. Die Zusammensetzung des lufttrocknen Kaolins ist  $\text{Na}^2\text{Al}^2, \text{Si}^2\text{O}^8 + \text{H}^2\text{O}$  und beim Glühen mit Soda bildet sich unter Austritt von  $\text{H}^2\text{O}$  ein durch Säuren zersetzbares weisses Silikat  $\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8$ . Dieses Silikat bildet im isolirten Zustande den Nephelin, mit  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{NaCl}$  u. s. w. verbunden die Mineralien der Hauyn- oder Lasursteingruppe.

Zwei Molecüle dieses künstlich entstehenden Silikats vereinigen sich in der glühenden Beschickung des Ultramarinofens mit 1 Mol.  $\text{Na}^2\text{S}$  zu weissem Ultramarin  $2\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8$ .  $\text{Na}^2\text{S}$ , welches im Entstehungszustande aus der Schwefel abgebenden rohen Glühmasse nascirenden Schwefel aufnimmt und in Ultramarinblau  $2\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8$ .  $\text{Na}^2\text{S}^2$  übergeht.

Gleich einfach erklärt sich die Entstehung der natürlichen Mineralien, welche sämmtlich vulkanischen Ursprungs sind.

Obiges Ultramarin ist das von den Fabrikanten als „reinblaues“ bezeichnete Fabrikat, während das gegen Säuren widerstandsfähigere, röthliche Blau, welches bei Zusatz variabler Mengen von Quarz oder Infusorienerde zu der gewöhnlichen Ultramarinmischung erhalten wird, schwefelreicher ist.

Die Entstehung des Ultramarins aus dem Thon und seine Beziehung zu den Mineralien der Lasursteingruppe erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Kaolin . . . . .	$\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8 \cdot \text{H}^2\text{O};$
Kaolin mit Soda geglüht (Nephelin) }	$\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8;$
Hauyn . . . . .	$2\text{Na}^2\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8 \cdot \text{Na}^2\text{SO}^4;$

Weisses Ultramarin . .  $2\text{Na}^3\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8 \cdot \text{Na}^2\text{S}$ ;  
 Blaues Ultramarin . .  $2\text{Na}^3\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8 \cdot \text{Na}^2\text{S}^2$ ;  
 Sodalith . . . .  $3\text{Na}^3\text{Al}^2\text{Si}^2\text{O}^8 \cdot 2\text{NaCl}$ .

(*Liebig's Ann. Chem.* 203, 174—235.)

C. J.

**Bromnicotin.** —  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{Br}^2$  stellte R. Laiblin dar, indem er 50 g. Brom mit 30 g.  $\text{H}^2\text{O}$  übergoss und hierzu in kleinen Mengen unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 16 g. Nicotin in 20 g. Wasser hinzufügte. Durch Abkühlung wird dafür gesorgt, dass die durch die Reaction gesteigerte Temperatur 50 bis  $60^\circ$  nicht übersteigt. Dann wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das ursprüngliche, dicke Oel sich in der überstehenden sauren Flüssigkeit gelöst hat; hierauf setzt man 60 bis 70 g.  $\text{H}^2\text{O}$  hinzu und lässt erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt breiig von kleinen rothgelben Krystallen, welche durch Absaugen von der Lauge befreit und darauf in etwa 100 g. einer Mischung von gleichen Theilen  $\text{H}^3\text{N}$  und  $\text{H}^2\text{O}$  eingetragen werden. Sie zerfallen zu einem weissen, grobpulverigen Niederschlag, der sofort abfiltrirt, mit etwas  $\text{H}^2\text{O}$  gewaschen und in 50 % Weingeist bei 60 bis  $70^\circ$  gelöst wird. Man verdampft bei gleicher Temperatur und erhält so in langen, prachtvollen, meist etwas gelblichen Nadeln die Verbindung  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{Br}^2$ . (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1212.)

C. J.

**Umwandlung des Schwefelcyanmethyls bei erhöhter Temperatur.** — Analog der ewig denkwürdigen Reaction Wöhlers, der Ueberführung des Ammoniumcyanats in Harnstoff, wodurch die Schranke zwischen der anorganischen und organischen Chemie fiel, erzielte A. W. Hofmann durch einfache Erhitzung des Schwefelcyanmethyls im geschlossenen Rohre auf 180—185° den Uebergang desselben in Methylsenföhl.



(*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1349.)

C. J.

**Dichloracrylsäure.** — Reine Dichloracrylsäure  $\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^2$  schmilzt nach O. Wallach genau zwischen  $76$  und  $77^\circ$  und erstarrt wieder bei  $59^\circ$ . Das Calciumsalz  $(\text{C}^3\text{HCl}^2\text{O}^2)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$  krystallisirt in tafelförmigen Krystallen; ähnlich das entsprechende Bariumsalz.

Gegen Wasser ist die Dichloracrylsäure sehr widerstandsfähig; in geschlossener Röhre mit  $\text{H}^2\text{O}$  auf 150—160° und in einem zweiten Versuche auf 200° erhitzt, blieb sie unersetzt. (*Liebig's Ann. Chem.* 203; 83.)

C. J.

**Diphenylbenzole.** — Beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch eine glühende eiserne Röhre bildet sich neben Diphenyl,



Acetylen, Schwefelwasserstoff, Kohle und Wasserstoff ein Gemenge von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Das Diphenyl destillirt der Hauptsache nach bei ca.  $250^{\circ}$ , das später Siedende zerlegten Schmidt und Schultz in 4 Fractionen:

1) bei  $260-300^{\circ}$  siedend; 2) bei  $300-360^{\circ}$  siedend; 3) ein über  $360^{\circ}$  übergehendes hellgelbes Destillat, und 4) ein bräunlich gefärbtes Product, während schliesslich eine pechartige Masse in dem Siedefasse zurückblieb.

Diphenyl  $C^{12}H^{10}$ ; das zwischen  $260$  und  $300^{\circ}$  übergehende Product bestand hauptsächlich aus  $C^{12}H^{10}$ , dasselbe schmilzt bei  $70,5^{\circ}$  und krystallisirt in grossen, glänzenden, sehr dünnen Blättern.

Diphenylbenzol  $C^{18}H^{14}$ ; Fraction 2 und 3 bestanden vorwiegend aus Diphenylbenzol und Isodiphenylbenzol. Ersteres schmolz bei  $205^{\circ}$  und krystallisirte aus heissem Alkohole in schönen grossen Blättern.

Versetzt man eine Lösung desselben in Eisessig mit rauchender Salpetersäure und erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich — besonders beim Erkalten — Dinitrodiphenylbenzol  $C^{18}H^{12}(NO^2)^2$  ab; es ist in  $H^2O$  unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in langen, bei  $277^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

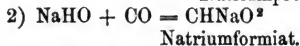
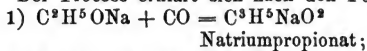
Fraction 4 hinterliess beim Auskochen mit Alkohol ein schmutzig weisses Pulver, welches bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol bei  $307-308^{\circ}$  schmelzende Blättchen gab. Verfasser bezeichnen den Körper mit dem Namen Benzerythren und geben ihm die Zusammensetzung  $C^{24}H^{18}$  (wenigstens als die wahrscheinlichste). Das Benzerythren wird in seinem auffallend hohen Schmelzpunkte nur von einem einzigen Kohlenwasserstoffe, dem von Rasenack entdeckten Parachrysen (Schmelzp.  $310-320^{\circ}$ ) übertroffen. (*Liebig's Ann. Chem.* 203, 118.) C. J.

**Synthese von Kohlenstoffsäuren.** — Ueber eine neue Synthese von Kohlenstoffsäuren berichtet Prof. Geuther. Seine Versuche haben ergeben, dass bei Anwendung von kohlenstoffarmen Alkoholaten wie z. B. Methylat und Aethylat durch einfachen Zugang von CO die um ein C reichere Säure entsteht, wie ähnlich bereits im Jahre 1855 Berthelot die Bildung der Ameisensäure aus KOH und CO kennen gelehrt hatte. Dahingegen ist dies bei Anwendung kohlenstoffreicherer Alkoholate nicht mehr der Fall, wie z. B. beim Amylat, sondern hier bilden sich vielmehr andere Säuren, im gegebenen Falle substituirte Valeriansäuren. Diese Bildung hängt ab von der Gegenwart der Salze dieser Säuren, die unter dem Einflusse des NaHO entstehen, indem das CO mit NaO-Gruppe des Alkoholats und einem Atom H aus dem Salz der Säure ameisensaures Natrium  $CHNaO^2$  bildet, während an die Stelle des Wasserstoffs der Alkylrest des Alkoholats eintritt.

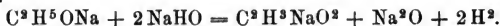
Dr. Frölich hat eine Reihe entsprechender Versuche angestellt.

CO über trocknes Natriumäthylat geleitet, lieferte bei 190° neben propionsaurem und ameisensaurem Salz auch viel essigsaures, wohingegen bei 160° bedeutend weniger Acetat erhalten wurde.

Der Process erklärt sich nach den Formeln:



Die Bildung des Acetats kann nur durch die Einwirkung vorhandenen NaHO auf das Aethylat erklärt werden nach der Gleichung:



Das Natriumamylat liefert bei 230° fast nur valeriansaures Natrium; es geht also dabei hauptsächlich die letztbesprochene Reaction vor sich; dahingegen bildet sich bei ca. 160° das Natriumsalz einer Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ , dieselbe lässt sich betrachten als eine Valeriansäure, in welcher an Stelle von 1 Atom H der einwerthige Rest  $\text{C}^5\text{H}^9$  eingetreten ist. Es ist also hierbei der Alkylrest — im gegebenen Falle  $\text{C}^5\text{H}^{11}$  — nicht unverändert eingetreten, sondern erst nach Verlust von 2 Atomen Wasserstoff. (*Liebig's Ann. Chem.* 202, 288.) C. J.

**Verbindungen des Harnstoffs mit Goldchlorid** stellte W. Heintz dar.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung

$\text{N}^2\text{H}^4\text{CO} \cdot \text{AuCl}^4\text{H} + \text{H}^2\text{O}$  oder  $\text{N}^2\text{H}^4\text{CO} \cdot \text{AuCl}^3 \cdot \text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$  krystallisirt in orangerothern prismatischen Krystallen, welche luftbeständig, aber in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Die zweite Verbindung bildet feine, gelbe Nadeln, die wasserfrei sind und auf ein Molecül Goldchloridchlorwasserstoffsäure  $\text{AuCl}^4\text{H}$  zwei Molecüle Harnstoff enthalten, also der Formel  $2\text{CON}^2\text{H}^4 \cdot \text{AuCl}^4\text{H}$  entsprechen. (*Liebig's Ann. Chem.* 202, 264.) C. J.

**Ueber die Zauberspiegel der Chinesen und Japanesen** wurden neuerdings verschiedene Mittheilungen veröffentlicht. So berichtet Govi, dass in Europa 1833 zuerst D. Brewster hierüber in dem Philosophical Magazin einen Artikel erscheinen liess. Später waren es insbesondere Arago, Julien, Séguier, Person und Maillard, die sich mit dem Studium der magischen Spiegel beschäftigten. Es sind dies bekanntlich runde, auf der Vorderseite mit Quecksilberamalgam polirte Metallspiegel, deren Rückseite mit Zeichnungen und Arabesken, theilweise in erhabener Arbeit, verziert ist. Von

diesen Verzerrungen scheinen einige bereits beim Giessen des Spiegels in der Form ausgeführt gewesen zu sein, indessen andere, dem Anscheine nach, erst durch nachträgliches Bearbeiten erzeugt wurden. Die schwachconvexe Vorderseite reflectirt für gewöhnlich die Gegenstände zwar verkleinert, aber doch wie sie ein jeder gewöhnliche Convexspiegel zeigen würde. Lässt man indessen die Sonne in einem solchen Zauberspiegel reflectiren, so zeigt das auf einer nahen Wand aufgefangene leuchtende Bild genau die auf der Rückwand des Spiegels befindlichen Zeichen und Ornamente. Die Bewohner des himmlischen Reiches bezeichnen deshalb diese Spiegel als solche, welche sich von dem Lichte durchdringen lassen. Da dies jedoch natürlich nicht der Fall, wovon man sich sofort beim Anblick des Spiegels überzeugt, so wurde versucht, für diese oft bewunderte, bisweilen zu Gauklereien missbrauchte Erscheinung eine richtige Erklärung aufzufinden. Die einen behaupteten, es seien bei der Anfertigung der Spiegel verschiedene Metalle aneinander geschweisst worden. Stücke von zerbrochenen Spiegeln bewiesen jedoch die in allen Theilen vollständige Gleichartigkeit des verwendeten Metalls. Andere wollten das Phänomen aus der verschiedenen Dichtigkeit der einzelnen Spiegelparthien erklären. Allein das Unmögliche, diese Verschiedenheit genau an den bestimmten Stellen, sowie in gewünschter Grösse und Feinheit herzustellen, liess auch die Unhaltbarkeit dieser Erklärung einsehen. Zuletzt gab Person dahin die richtige Erklärung ab, dass die Erscheinung des Bildes von einer verschiedenartigen Biegung der Spiegeloberfläche herühre, welche mit den betreffenden Punkten und Linien der Zeichnung auf der Rückseite des Spiegels correspondirend für gewöhnlich dem beobachtenden Auge entgeht und erst bei der hellen Beleuchtung in dem reflectirten Bilde sichtbar wird. Da nicht alle chinesischen Spiegel die Erscheinung zeigten und besonders die meisten im Guss etwas dicker ausgefallenen versagten, so erwärmte Govi dieselben beim Anstellen des Versuches und fand seine Vermuthung bestätigt. Die Spiegel wurden nämlich beim Erwärmen alle magisch und reflectirten beim Lichte der Sonne oder der Drummond'schen Lampe die Zeichnungen der Spiegelrückseite sehr deutlich. Gaslicht erwies sich hierfür als zu schwach. Govi wurde bei diesen Versuchen von der Erwägung geleitet, dass eine gebogene oder ebene Spiegelfläche, welche verschieden dick und in ihren einzelnen Theilen ungleich leitungsfähig ist, sich unter der Einwirkung von Wärme unregelmässig biegt und windet, so dass durch diesen einfachen Kunstgriff die Bilder des chinesischen Zauberspiegels viel deutlicher sichtbar werden und es sich hierdurch wieder bestätigt, dass sie keinen andren Ursprung haben, als die Vertiefungen und Erhöhungen, welche mit jenen der Rückwand correspondirend so verschwindend klein sind, dass sie für gewöhnlich dem beobachtenden Auge entgehen und die Metall-

fläche des Spiegels vollkommen glatt erscheint. Dieselbe Ursache bewirkt öfters einen für die Astronomen störenden Einfluss auf die beobachteten teleskopischen Bilder, wenn der Spiegel ihres Instrumentes eine starke Temperaturveränderung erleidet.

Ayrton und Perry fanden den chinesischen Spiegel auch in Japan, wo er von der Bevölkerung hochgeschätzt, in den Tempeln und Häusern den wichtigsten Platz einnimmt. Auch sie besprechen die überraschende Erscheinung und erwägen verschiedene Möglichkeiten ihrer Erklärung. Könnte z. B. nicht das Dessin auf die Spiegelfläche gravirt und dann durch die nachfolgende Politur wieder verdeckt worden sein? Oder wäre es nicht denkbar, dass der Theil der Oberfläche, welcher mit dem Dessin correspondirt, eine Molecularbildung besitze, welche von jener, die den Rest des Spiegels bildet, verschieden ist? Diese Verschiedenheit würde eine ungleich grosse Anziehung auf das Quecksilber des Amalgams ausüben und dadurch eine ungleiche Politurfähigkeit bedingen. Ebenso könnte durch theilweise grössere Härte eine bessere Politur erreicht werden. Die Möglichkeit, dass polarisirtes Licht bei der Erscheinung mitwirke, wurde von den Verf. sofort als nicht vorhanden experimentell nachgewiesen. Die Verschiedenheit in der Molecular-Constitution könnte herrühren von einem Aneinanderschweissen verschiedener Metalle, von chemischer Einwirkung, oder ungleicher Schnelligkeit beim Abkühlen, jedoch niemals von Stanzung, da die japanischen Spiegel immer gegossen sind. Ayrton und Perry kommen nun nach einer Reihe von Versuchen wie Person zu der Ueberzeugung, dass die richtige Erklärung des Phänomens darin besteht, dass die dickeren Theile der Spiegel auf der Oberfläche mehr abgeplattet sind, als der übrige Theil der convexen Oberfläche, ja dass sogar manche Stellen concav erscheinen und zwar immer correspondirend den Figuren auf der Spiegelmückwand. Da dies an den betreffenden Stellen eine Veränderung in der Reflexion der Lichtstrahlen bedingt, so ist auf die natürlichste Weise das Erscheinen der Figuren der Spiegelmückwand im reflectirten Bilde erklärt. Darüber, wie die convexe Oberfläche diese Eigenthümlichkeit erlangte, vermochte nur die bis dahin unbekannte Herstellungsweise Licht zu verschaffen. Nach langem, vergeblichem Suchen gelang es denn auch den Verf., in der alten Hauptstadt Kioto die Fabrikation der Zauberspiegel kennen zu lernen. Sie fanden, dass man dort Spiegel von 5 verschiedenen Qualitäten anfertigt. Vorräthig hält man jedoch meist nur solche vierter Qualität und fertigt von den andern nur auf feste Bestellung. Champion und Pellet fanden als Resultat ihrer Analysen vorrätthiger Spiegel:

Kupfer . . .	50,8.
Zinn . . .	16,5.
Zink . . .	30,5.
Blei . . .	2,2.

Die Legirung, welche man in Kioto zu Spiegeln der ersten Qualität nimmt, besteht aus 80 Thln. Kupfer, 15 Thln. Zinn und 5 Thln. Blei. Man giesst die Spiegel in Formen, deren beide Hauptseiten ebene Grundflächen bilden und auf deren einer die Zeichnungen ausgearbeitet sind, welche später die Spiegelrückwand zieren sollen und Vögel, Blumen, Drachen, geometrische Figuren, so wie Scenen aus der japanischen Mythologie darstellen, auch finden sich zuweilen, meist vertieft gearbeitet, also auf dem Spiegel selbst erhaben erscheinend, chinesische Figuren, welche langes Leben, Glück, oder eine analoge Idee bedeuten.

Der gegossene, dünne Spiegel wird auf einem Brett mit einem eisernen, stumpfen, Megebo genannten Stabe in der Weise behandelt, dass man ihn mit unter sich parallelen Strichen bedeckt, was man nach verschiedenen Richtungen hin abwechselnd wiederholt, darauf sehend, dass hierbei zwei auf einander folgende Richtungen sich meist im rechten Winkel kreuzen. Zur Entfernung der Spuren, welche das Streichen etwa hinterliess, wird hierauf die Fläche glatt geschabt und geebnet. Es scheint also, dass die magischen Eigenschaften der Spiegel des Ostens das Resultat einer Kunstfertigkeit sind, welche durch geeignete einfache Bearbeitung die natürliche Eigenschaft gewisser dünner Bronzen benutzt, sich unter der Einwirkung eines Druckes biegen zu lassen, um dann aber, statt in dieser Lage zu verharren, sobald dieser Zwang aufhört, die Form anzunehmen, welche genau derjenigen entgegengesetzt ist, welche man ihnen gegeben hatte. Diese zwingende Kraft kommt hier theils durch den Megebo, theils durch das Poliren der bearbeiteten Oberfläche und bedingt also stets die schwach convexo Form der bearbeiteten Spiegelfläche, sowie zugleich die Concavität der Rückseite. Die Spiegelfläche wird nun weiter nacheinander mit 2 Sorten Putzsteinen, iyodo und tenshimado genannt, bearbeitet, und hierauf mit Kohle aus dem Holze von *Magnolia hypoleuca* geschliffen. Nun wird ein Amalgam aufgetragen, welches nach den Analysen von Champion und Pellet aus 69,36 Zinn, 30 Quecksilber und 0,64 Blei besteht und hierauf noch zum Schlusse mit einem sehr weichen, mino-gami genannten Papiere die Spiegelfläche blank geputzt. Es darf kein Leder zum Poliren verwendet werden, weil eine Berührung mit thierischer Haut, nach japanischer Ansicht, den heiliggehaltenen Spiegel verunreinigen würde.

Bertin und Dubosq versuchten solche magische Spiegel aus Glockenmetall oder Messing zu giessen und dann zu vernickeln. Dieselben wurden jedoch erst magisch, wenn man sie bei dem Versuche gleichförmig erwärmte. Die Verf. suchten nun die immerhin etwas umständliche Anwendung von Wärme durch eine geeignete Vorrichtung zu ersetzen, welche es ermöglicht Luftdruck, auf die Rückseite der Spiegel wirken zu lassen. Sie fanden, dass alle magisch wurden und sowohl bei Sonnenlicht, wie bei Beleuchtung

mit der Drummond'schen Lampe sehr deutlich die Figuren ihrer Rückseite im reflectirten Bilde zeigten. Man kann also auf geeignete Weise die chinesisch-japanischen Zauberspiegel nachahmen und durch Luftdruck sämmtlich auf eine noch viel vollkommene Weise magisch machen, als dies bis jetzt durch die Wärme möglich war. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XX. p. 99, 106, 110 u. 143.*) C. Kr.

### Wirkung des elektrischen Lichts auf die Vegetation.

Siemens hat durch Versuche nachgewiesen:

1) Dass das elektrische Licht im Stande ist, wie das Sonnenlicht, in den Blättern der Pflanzen Chlorophyll zu erzeugen und das Wachsthum zu fördern.

2) Dass ein elektrisches Lichtcentrum, 1400 Kerzen entsprechend, in zwei Meter Entfernung von wachsenden Pflanzen aufgestellt, in der Wirkung der Tagesbeleuchtung gleichkommt, dass aber durch stärkere elektrische Beleuchtung grössere Erfolge erzielt werden können.

3) Dass die Kohlensäure und die Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche sich in geringer Menge durch den elektrischen Strom bilden, keinen nachtheiligen Einfluss auf die in demselben Raume befindlichen Pflanzen üben.

4) Dass Pflanzen keine Ruheperiode binnen der 24 Tagesstunden bedürfen, sondern gleichmässig im Wachsthum fortschreiten, wenn am Tage durch Sonnenlicht, des Nachts durch elektrisches Licht erleuchtet wird.

5) Dass die strahlende Wärme, die durch den elektrischen Strom erzeugt wird, im Stande ist, Nachtfrosten entgegen zu wirken und das Ansetzen und Reifen der Früchte in der freien Luft zu fördern.

6) Dass die Pflanzen, die unter dem Einfluss des elektrischen Lichts stehen, vermehrte Ofenhitze vertragen können, ohne zu collabiren.

7) Dass die Kosten elektrischer Horticulturn hauptsächlich von den Kosten der anzuwendenden mechanischen Kraft abhängen und wo man etwa Wasserkraft benutzen kann, verschwindend klein sind. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 508. 1880. pag. 755.*) Wp.

**Xanthium spinosum**, einst als Mittel gegen die Hundswuth empfohlen, dann aber wieder verlassen, soll nach Bancroft toxische Eigenschaften haben, indem Hornvieh, das davon gefressen, unter Erscheinungen grosser Schwäche zu Grunde ging. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 509. 1880. pag. 770.*)

Wp.

**Japanische Belladonnawurzel** ist neuerdings in London auf den Markt gebracht. Nach Holmes stammt dieselbe aber nicht von einer Atropa, sondern von der verwandten Solanacee *Scopolia Japonica* ab. Flückiger vermuthete darin einen Atropin-gehalt, nach einer in Japan angestellten Untersuchung findet sich Solanin darin. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 510. No. 510. 1880. pag. 789.*) Wp.

**Jahresringe.** — Tenison-Woodt erwähnt die Thatsache, dass sich in einem blauen Gummibaume (*Eucalyptus Globulus*), der acht-zehn Jahr alt war, sechs und dreissig Jahresringe fanden, also zwei für jedes Jahr. Da dieser Baum, wie noch andere, z. B. *E. obliqua*, zweimal jährlich seine Rinde abwirft, so vermuthet W., dass auch der Triebsaft 2 mal jährlich darin aufsteige. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 514. 1880. p. 870.*) Wp.

**Wirkung und Zusammensetzung des Jaborandi.** — Eine grössere Reihe von Versuchen, sowohl an Thieren als an Menschen, machte P. Albertoni und gelangte zu folgenden Schlüssen:

- 1) Die Wirkung des reinen Pilocarpin ist verschieden von der der Pilocarpinsalze.
- 2) Die Wirkung der Pilocarpinsalze ist eine rein myotische.
- 3) Die Wirkung des reinen Pilocarpins ist eine zweifache, die Intensität der ersteren prävalirt über die der letzteren.

Wirkt reines Pilocarpin aufs Auge, so wird dessen Reizeinwirkung, welche sich auf zwei Nervengattungen des Auges erstreckt, zuerst von jenem als dem rascher erregbaren beantwortet, daher man Myosis- und Accommodationskrampf eintreten sieht. Wird nun im weiteren Verlauf der Wirkung der Sympathicus mit seiner langsameren aber länger anhaltenden Erregung in die Action getrieben, so schwindet zwar die Myosis und es stellt sich Mydriasis ein, allein der Accommodationskrampf dauert fort, deswegen, weil kein Antagonist des Accommodationsmuskels existirt, ein solcher demnach bei Sympathicusreizung auch nicht dem Accommodationskrampf entgegen wirken kann; wohl aber kann dies bezüglich der Hirnmuskulatur geschehen, in welcher der Dilator vom Sympathicus innervirt wird.

- 4) Das reine Pilocarpin enthält demnach zwei verschiedene wirksame Principe, deren isolirte Darstellung zwar schon versucht, aber vorläufig aus verschiedenen Gründen noch nicht gelungen ist. Daher kommt es, dass die myotische Wirkung der Pilocarpinsalze eine viel bedeutendere ist, als jene des reinen Pilocarpin, weil selbe in letzterem durch die gleichzeitig vorhandene mydriatische Einwirkung abgeschwächt wird.

5) Die Wirkung des Pilocarpins sowohl als die seiner Salze tritt durch Reizung der peripheren Endausbreitung der Irisnerven ein, und zwar erregt das myotische Princip nur die Endausbreitungen des Oculo motorius, während das mydriatische jene des Sympathicus erregt. Die Pilocarpin-Myosis entsteht demnach nicht durch Lähmung des Sympathicus. (*Archiv f. experim. Pathol. und Pharmac.* 11. Bd. 5. u. 6. Heft. *Med. chirurg. Rundschau.* Jahrg. XXI. pag. 127.) C. Sch.

**Canthariden.** — Die Klagen über die Unwirksamkeit, welche man einem zu geringen Gehalt derselben an Cantharidin zuschreibt, beruhen nach Greenish meistens darauf, dass dasselbe in den spanischen Fliegen grossentheils an Basen, Kalk oder Magnesia, gebunden vorkommt. Erwärmt man solche Canthariden 15 bis 20 Minuten auf dem Wasserbade mit einer schwachen Kali- oder Natron-Lauge, neutralisirt mit Salzsäure und trocknet, so giebt der Rückstand, neu gepulvert, ein sehr wirksames Präparat. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 507. 1880. p. 729.*) Wp.

**Neue Methode Kusso zu verabreichen.** — Eine halbe Unze frisch gepulverte Kussoblumen werden mit einer Unze heissem Ricinusöl und nach diesem mit zwei Unzen kochendem Wasser durch Verdrängung ausgezogen. Aus beiden Flüssigkeiten macht man mit Eigelb eine Emulsion, die mit etlichen Tropfen Aether und aromatischem Oel versetzt nach 18stündigem Fasten auf einmal genommen wird. Die Wirkung erfolgt gewöhnlich nach 6 bis 8 Stunden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 50. 1880. pag. 816.*) Wp.

**Chlorsaures Kali und Eisenjodür.** — Nach Parker zersetzen sich die beiden Salze gegenseitig der Art, dass alles Eisen unter Abscheidung des sämmtlichen Jods als Eisenoxydhydrat niedergeschlagen wird, während eine entsprechende Menge Chlorkalium aus dem chlorsauren Kali entsteht. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 513. 1880. pag. 850.*) Wp.

**Neues Excipiens für Pillenmassen.** — Martindale empfiehlt als solches für Theer, Terpenthin und ähnliche Substanzen das Lycopodium. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 513. 1880. pag. 830.*) Wp.

**Das Eisenalbuminat.** — Unter den in letzten Jahren eingeführten Eisenpräparaten hat das zuerst durch Friese gegen Chlorosis, Rhachitis u. dgl. empfohlene Eisenalbuminat grosse Aufmerksamkeit erregt. Als nun Lewis Diehl die verschiedenen



Darstellungsmethoden von Friese, Kobligk, Bernbeck, Biel, Holdermann, Merck, Dönitz und Hager prüfte, die ihn alle nicht völlig zufrieden stellten, kam er ganz empirisch auf die Idee, der Eisenalbuminatlösung von Dönitz eine saturirte Lösung von Kochsalz zuzusetzen, worauf sofort ein reichlicher und vollständiger Niederschlag entstand. Diehl hält die folgende für die beste Darstellungsmethode:

2,9232 Hektog. Eiweiss werden mit Wasser zu 5,8464 Hektog. verdünnt, eine Lösung von 10,962 g. Liq. Ferri chlorati (U. S. P.) in 2,9232 Hektog. destillirtem Wasser zugesetzt und filtrirt. Nun kommen 2,9232 Hektog. Kochsalzlösung hinzu, der Niederschlag wird auf feuchtem Musselin gesammelt, mit verdünnter Salzlösung ausgewaschen, ablaufen gelassen, kräftig ausgepresst und getrocknet. Das Product wiegt 32,886 g. (= 11,25 % des angewandten Eiweisses), das Filtrat ist gelb und die Waschwässer geben nur Spuren von Eisen und Eiweiss. Der durch starkes Pressen erhaltene Presskuchen ist in der Mitte durchscheinend dunkel röthlich-braun, an den Rändern, wo der Druck nicht so stark wirkt, undurchscheinend und hell bräunlich.

29,232 g. Eiweiss wurden ebenso behandelt, nur wurde das Albuminat nicht gefällt, sondern zur Trockne eingedampft. Es ergaben sich 3,654 g. Product (= 12,5 % des angewandten Eiweisses) in Form von schmutzig dunkel bräunlichen Schuppen, die einen Stich ins Grünliche hatten, ein hell bräunlich graues Pulver gaben und sich von dem nach anderen Methoden erhaltenen Präparate durchaus unterschieden.

Aus zahlreichen weiter angestellten Versuchen ergaben sich folgende Resultate:

1) Eisenalbuminat in trockenem Zustande kann sehr leicht erhalten werden durch Fällen seiner Lösungen mit Kochsalz.

2) So erhalten ist es in seiner Zusammensetzung bezüglich des Eisens und Eiweisses constant, mag es aus Lösungen dargestellt sein, die einen Ueberschuss an Eisenchlorid oder an Eiweiss enthielten.

3) Das getrocknete und gepulverte Product ist leicht löslich in Wasser.

4) Nach der empfohlenen Methode dargestellt, enthält es einen bestimmten Procentgehalt an Salz (etwa 7 %), welches jedoch weder seine Löslichkeit mindert, noch auch seiner therapeutischen Anwendung im Wege steht.

5) Die empfohlene Methode ist schnell und unter Verhältnissen, in welchen das Eiweiss nicht durch Temperatureinflüsse geschädigt werden kann. Ist es auch länger als nöthig der Luft ausgesetzt, so schützt das Salz es vor allen Veränderungen.

6) Das Albuminat repräsentirt etwa 5 % Eisenoxyd oder 10 % Eisenchlorid. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 177 — 190.) R.

**Abieten.** — Schon früher (Bd. 215, S. 464) machte Samuel P. Sadtler eine vorläufige Mittheilung über einen Kohlenwasserstoff, der von *Pinus ponderosa* stammen sollte. Seinem Verhalten nach schien er mit Wenzell's Abieten von *Pinus sabiana* identisch zu sein. Thorpe stellte über denselben Gegenstand Untersuchungen an, „Ueber Heptan von *Pinus sabiana*“, und sagt darüber:

Als Abieten beschrieb W. Wenzell einen neuen Kohlenwasserstoff, der erhalten wird durch Destillation der Ausschwitzung von *Pinus sabiana*, einem in Californien einheimischen Baume, der als „Nussfichte“ oder „Goldgräberfichte“ bekannt ist. Um die Ausschwitzung zu bewirken, wird der Baum während des Winters angeschnitten und der Saft durch Röhren gesammelt. Bei der Destillation liefert das Harz den Kohlenwasserstoff. Das rohe Oel trifft man in San Francisco als Handelsartikel unter den Namen Abieten, Erasin u. s. w. an und es dient statt Benzins zum Entfernen von Fettflecken u. dgl.

Es ist eine fast farblose, bewegliche Flüssigkeit mit starkem aromatischen Geruch ähnlich dem des Orangenöls. Wenzell stellt es in seinen Eigenschaften dem Tereben von *Pinus silvestris* gegenüber.

Abieten, spec. Gew. 0,694, siedet bei  $101^{\circ}$ , löst nur eine kleine Menge Chlorwasserstoffgas und wird durch kalte Salpetersäure nur wenig angegriffen. Tereben, spec. Gew. 0,840, siedet bei  $160^{\circ}$ , absorbiert viel Chlorwasserstoffgas und wird von Salpetersäure heftig angegriffen.

Aus den allgemeinen Eigenschaften und aus dem Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs wurde geschlossen, es sei wahrscheinlich ein Paraffin. Es war bisher unerhört, dass im Pflanzenreich ein Paraffin die Rolle des Terpenthinöls spielen solle, da die einzigen natürlichen Quellen dieses Kohlenwasserstoffs (Heptan) Petroleum und fossile Fischöle waren. Thorpe untersuchte chemisch und physicalisch daher Abieten, wovon er durch Wenzell 2 Gallonen erhalten hatte.

Das rohe Oel ist leicht durch eine harzige Substanz verunreinigt, von welcher der Geruch herrührt. Das reine Oel siedet bei  $98,42^{\circ}$  C. unter 760 Mm. Druck. Es hat die Zusammensetzung von Heptan: 83,85 % C; 16,03 % H; ( $C^7H^{16}$  verlangt C 83,97; H 16,03). Dampfdichte gefunden 49,94, berechnet 50,07; spec. Gew. bei  $0^{\circ}$  0,70057. Das Volumen beim Sieden ist 1,1411; das spec. Volumen 162,54. Refraktionsindex für D 1,3879, moleculare Brechkraft 56,4. Rotirt in einer Röhre von 200 Mm. +  $6,9'$ .

Verglichen wurden ferner das Heptan von *Pinus sabiana* mit dem Heptan von Petroleum und dem aus Erhitzen von Azelaänsäure (Anchoänsäure) mit Baryt erhaltenen. Das Heptan von Petroleum hat ein spec. Gew. von 0,7301; das aus Azelaänsäure 0,700. Schorlemmer hält diese Heptane für identisch. Thorpe ist mit Untersuchungen über diesen Punkt beschäftigt. (*American Journal of Pharmacie*. Vol. LI. 4. Ser. Vol. IX. 1879. p. 293 seq.) R.

**Als ein wirksames Mittel gegen Bandwurm** bezeichnet Maisch das Oleoresin von *Aspidium marginale*. Das mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnte Oelharz wird mit dem 15 bis 20fachen seines Gewichts Zucker geschüttelt, dann mit so viel Wasser, dass ein Syrup entsteht. In dieser Form in Dosen wie das Oelharz von *Felix mas* gegeben, verträgt es der Magen sehr gut. Auch Kennedy hat damit gute Erfolge erzielt. Zu beachten ist nur, dass das Rhizom gesund und frei von braunen oder verdorbenen Theilen ist. (*American Journal of Pharm.* Vol. LII. 4 Ser. Vol. X. 1880. pag. 173. Vergl. Bd. 216. S. 63.) R.

**Wirkung von *Magnesia borocitrica*.** — Um festzustellen, ob eine Lösung von *Magnesia borocitrica* bemerkenswerthe Wirkungen gegen Harnsteine äussert, welche der Hauptsache nach aus Harnsäure bestehen, wurden Stücke und feines Pulver von solchen Steinen mit einer concentrirten Lösung der *Magnesia borocitrica* längere Zeit in Berührung gelassen und täglich einmal oder zweimal umgeschüttelt, damit das feine Pulver mit allen Theilen der Flüssigkeit in Berührung komme. Es wurde täglich die Festigkeit der aus der Lösung herausgenommenen grösseren Steinfragmente geprüft, anderseits wurde täglich eine Probe der filtrirten Lösung auf Harnsäure untersucht und giebt Dr. E. Ludwig sein Urtheil über die angestellten Versuche dahin ab, dass eine Lösung von *Magnesia borocitrica* auf die Harnsäure eine auflösende Wirkung nicht ausübt. (*Wiener med. Blätter* 1880. 4. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXI. pag. 173.) C. Sch.

**Anwendung von Amylnitrit.** — Weiser entdeckte die exquisit desinficirende Wirkung des Amylnitrits auf den Harn und empfiehlt dasselbe gegen chronischen Blasenkatarrh. Drei Tropfen Amylnitrit auf  $\frac{3}{10}$  Liter laues Wasser werden täglich 2mal mittelst des Nelaton'schen Katheters den Patienten eingespritzt. Auch um Harn zu desinficiren und haltbar zu machen, ist dies Amylnitrit besser als Carbolsäure geeignet, wobei die Prüfung auf Eiweiss nicht beeinträchtigt wird. (*Mittheil. des Vereins d. Aerzte Steierm.* 1879. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXI. pag. 181.) C. Sch.

**Beobachtungen über Arzneiwirkungen.** — In erster Beziehung erwähnt Dr. M. Rosenthal in einem längeren Vortrage, dass seinen früheren Befunden zu Folge die Elimination des Broms durch den Harn zwei bis drei Wochen in Anspruch nimmt. Bei der cumulativen Wirkung von höheren Bromgaben können Adynamie des Herzens, Verfall der intellectuellen Thätigkeiten, Mattigkeit, selbst Ataxie eintreten, überdies Furunkel und Vereiterungen an der Haut mit dem chemischen Nachweise örtlicher Bromausscheidung belegt werden. Um die Elimination zu einem beschleunigten

nigteren Tempo anzuregen, lässt der Vortragende jede Bromdosis mit der entsprechenden Menge eines Diureticums versetzen. Die vermehrte Diurese unterdrückt das Ueberhandnehmen der eben erwähnten Bromwirkungen auf die Centren, und auf das Hauptorgan, welche ungleich seltener und milder auftreten.

Das wegen seiner Unbeständigkeit nicht empfehlenswerthe Ferrum oxydatum dialysatum diffundirt auch sehr langsam und unvollständig durch thierische Membranen. Bei Ausfällung des Eisens mittelst Ammoniak sind im Filtrate reichlich Chloride nachzuweisen.

Atropin hat schon in geringen Dosen Abnahme der Speichel-, Schweiss- und Milchsecretion zur Folge und blieb bis jetzt dessen Wirkung auf eine andre grössere, acinöse Drüse, die Prostata, unbemerkt und wirkt nach neueren Erfahrungen das Atropin auf die Prostatorrhöe und nicht auf die Spermatorrhöe günstig ein. Die Pollutionen werden von Atropin nicht günstig beeinflusst, nehmen vielmehr bei toxischen Dosen zu.

Arsenicalien. Beim Gebrauch der Solut. Fowler. fiel es auf, dass am Grunde der Flüssigkeit nebst einzelnen Flocken kleine nadelkopfgrosse, dunkelgefärbte Kügelchen sich vorfinden, die unter dem Mikroskope geschrumpfte, polyëdrische, bräunlich gefärbte Zellen eines Protococcus erkennen lassen; ausserdem finden sich auch noch unbewegliche Stäbchenbakterien vor und erwies sich das Aq. destill. als Provenienz dieser pflanzlichen Gebilde. Auch in Strychnin- und Curarelösungen wurden die Gebilde bemerkt. Als gutes Gegenmittel erwiesen sich gleiche Theile Glycerin und dest. Wasser, was sich denn auch ganz gut zu subcutanen Injectionen eignet und wurden letztere bei Bronchialasthma in den anfallsfreien Zeiten, behufs Milderung und Unterdrückung der Insulta, sowie bei reizbarer Schwäche der Genitalien mit gutem Erfolg angewandt, indem es beruhigend auf die präcipitirte Ejaculation und fördernd auf die geschwächte Erection einwirkt. (*Pharmaceut. Post. Jahrg. XIII. pag. 125.*) C. Sch.

**Der Kumys oder Milchwein** findet vielfache und erfolgreiche Anwendung als Nahrungsmittel bei Auszehrungskrankheiten, und es sind zu seiner Bereitung zu verschiedenen Zeiten Vorschriften gegeben, die aber meistens nicht das ergeben, was der aus Stutenmilch der kirghisischen Steppen bereitete Kumys ist.

H. und N. Schultze in Berlin empfehlen einen Zusatz von Milchzucker zu Kuhmilch und Gähren mit Bierhefe; das wird aber im Leben kein Kumys. Schwalbe wendet in Wasser gelöste condensirte Milch an, welcher er Milchsäure und Rum zusetzt, in eine Liebig'sche Flasche bringt, mit Kohlensäure sättigt und in einen warmen Raum stellt, bis die Flüssigkeit zum Gebrauch reif ist. Eine russische Methode ist, Stutenmilch mit im Hause berei-

teter Hefe gähren zu lassen; nach einer andern Methode wird empfohlen, Milch, Traubenzucker und frische Bierhefe bei einer Temperatur von  $31,11^{\circ}\text{C}$ . gähren zu lassen, wenn die Gährung begonnen hat, auf Flaschen zu füllen und während der nächsten 48 Stunden alle 15 Minuten zu schütteln, was gerade keine angenehme Aufgabe ist.

Im Jahre 1876 machte Wolff die Bekanntschaft eines in Amerika reisenden Russen, der in seiner Heimath selbst Kumys bereitet hatte, und experimentirte mit diesem zusammen. Sie gelangten erst dann zu einem Resultate, als sie mit beträchtlichen Kosten das Originalferment aus Russland kommen liessen und mit diesem einen Kumys bereiteten, der stark effervescirte, ein gehaltreiches milchiges Aussehn hatte, nicht zu schwerem Quark gerann und leicht sauer war, aber einen ranzigen scharfen Geschmack hatte, was Wolff dem Ferment zuschreibt, und nicht gerade einladend roch. Dieser mit so vielen Unkosten bereitete Kumys erfreute sich keines Beifalls und das kostbare Ferment starb aus. Weitere Versuche ergaben nur saure Milch mit einem schweren Quark, die zwar etwas effervescirte, aber einen Geschmack besass, der jedem nach „Milchwein“ begierigen Patienten den Genuss bald verleidete.

Aus der Natur des Kumys und seinen Eigenschaften geht hervor, dass sein Hauptwerth in der Nährkraft der Milch und in dem bei der Gährung des Zuckers entstehenden Alkohol liegt, während seine starke Effervescenz ihn auch für schwache Magen leicht verdaulich macht. Die Ursache der ergiebigen Fabrication aus Stutenmilch ist ohne Zweifel die darin enthaltene grosse Menge Milchzucker, die 80 Theile in 1000 beträgt gegenüber den 40,37 in Kuhmilch, während die Albuminate in der erstern nur 16,41 und in der letztern 54,04 betragen, so dass es sich darum handelt, in der Milch die Zuckermenge zu vermehren und die Menge der Albuminate zu vermindern.

Da der Milch zugesetzter Milchzucker nicht direct mit gewöhnlichen Hefezellen zur Gährung zu bringen ist, so substituirte Wolff Traubenzucker, in welchen der erstere verändert werden muss, bevor die Weingährung eintritt, und welcher wenn auch nicht in derselben Menge aber doch dieselben Gährungsproducte giebt: Kohlensäure und Alkohol. Aber auch diese Versuche ergaben einen unbrauchbaren Kumys mit Essig ähnlichem Geruch.

Bei Inspection einer Brauerei war Wolff von der niedrigen, eisigen Temperatur der Gähräume überrascht und erfuhr, dass bei höherer Temperatur eine wilde, saure oder Essiggährung eintreten würde. Dieser Fingerzeig wurde benutzt und in Folge dessen ein vorzüglicher Kumys erhalten nach folgender Vorschrift:

14,616 g. Traubenzucker werden in 1,1692 Hektog. Wasser gelöst. In etwa 0,5846 Hektog. Milch werden 1,218 g. käufliche Fleischmann'sche Hefe gelöst oder gut ausgewaschene und aus-

gepresste Bierhefe. Beide Flüssigkeiten werden in einer Liter-Champagnerflasche gemischt, welche dann mit guter Kuhmilch bis etwa 5 Centimeter von der Mündung gefüllt wird. Es wird gut verkorkt, der Kork mit Bindfaden oder Draht verbunden, in einen Eisschrank oder Eiskeller mit 10° C. oder weniger gestellt und dreimal täglich geschüttelt. Nach 3 oder längstens 4 Tagen ist der Kumys zum Gebrauch fertig und sollte dann nicht länger als 4 oder 5 Tage aufbewahrt werden. Ausgefüllt wird er am besten mittelst eines Champagnersiphons, so dass die Kohlensäure erhalten bleibt und der Inhalt beim Oeffnen der Flasche nicht ausläuft.

Truckenmiller hat folgende Methode bewährt gefunden:

Abgerahmte Milch . . .	5 Kilog.
Weisser Zucker . . .	1,1692 Hektog.
Hefe . . . . .	q. s.

Der Zucker wird in der Milch gelöst, das Ganze in Liter-Champagnerflaschen gefüllt, jeder Flasche 0,5846 Hektog. Bäckerhefe zugesetzt, verkorkt, verbunden, an einen warmen Ort gestellt, bis die Gährung gut im Gange ist, und dann in einen kalten Keller gelegt. In 3 bis 4 Tagen ist der Kumys zum Gebrauch fertig, zu seinem Abfüllen ist ein Champagnersiphon unerlässlich.

Bowman & Co. (Peoria, Illinois) sagen: Kumys ist ein perlendes Getränk, das aus reiner süsser Milch bereitet wird und grössere nährnde, kräftigende und Blut bildende Kraft besitzt, als irgend ein anderes Nahrungsmittel.

Die Aerzte aller Schulen schätzen ihn hoch als ein zuverlässiges Mittel gegen Dyspepsie, schlechte Verdauung, Nausea, allgemeine Schwäche, Auszehrung, katarrhalische Affectionen u. s. w. Die Bestandtheile des Kumys produciren Blut, Knochen und Muskeln. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 289—292.) R.

**Dover's Pulver in flüssiger Form.** — Deodorisirte Opiumtinctur wird auf dem Wasserbade concentrirt, das Verhältniss des verdunsteten Alkohols wieder hergestellt und mit flüssigem Ipecacuanha-Extract in dem Verhältnisse gemischt, dass die Mischung 6,090 Centig. Opium und 6,090 Centig. Ipecacuanha repräsentirt, oder so, dass die Mischung Dover's Pulver in dem Verhältnisse von Tropfen für Centig. darstellt. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 122.) R.

**Zur Darstellung des Extract. Glycyrrhiz. liquid.** nach der bekannten Methode des Schichtens mit Stroh benutzt Mittelbach ein Wasser, das in je 4 Liter etwa 120 g. Ammoniak enthält. Dadurch wird das Glycyrrhizin leichter löslich und besser extrahirt, und da das Percolat eingedampft werden muss, ist keine

Gefahr vorhanden, dass in dem Präparate Ammoniak zurückbleibt. Der Genannte stellt das Extract in der Stärke dar, dass jedes halbe Liter  $\frac{1}{2}$  Kilog. des festen Extracts repräsentirt.

Mixturen mit diesem so dargestellten Extract sehen besser aus, schmecken süsser und enthalten nicht so viel inerte Substanz als mit dem gewöhnlichen Succus Liquirit.

Auch den Syrup. Liquirit. stellt Mittelbach mit seinem Extract dar. Allerdings gehen bei seiner Methode fast alle aromatischen Eigenschaften der Droge verloren, aber es bleibt davon noch genug zurück, um dem Syrup ein sehr angenehmes Aroma zu verleihen. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 130.*) R.

**Kinotinctur** gelatinirt sehr leicht und es sind schon viele Mittel dagegen vorgeschlagen worden. Gegen Glycerin ist wenig einzuwenden, denn eine mit 2 Theilen Wasser, 1 Theil Alkohol und 1 Theil Glycerin dargestellte Tinctur hielt sich anscheinend bis in den neunten Monat gut, dann war sie plötzlich eine halb feste Masse.

Auch Alkalien wurden vorgeschlagen, aber sie verändern das Tannin und vernichten die Adstringenz; eine ähnliche Wirkung hat kohlensaure Magnesia.

Eine mit stärkerem alkoholischen Menstruum bereitete Tinctur gelatinirt vielleicht nicht, so lange eine Verdunstung des Alkohols durchaus unmöglich gemacht ist. Ausserdem aber ist es nicht immer rathsam, ein zu viel Alkohol enthaltendes Präparat zu dispensiren.

Kennedy stellte im Juni 1878 eine ziemliche Menge Kino- und Catechutinctur dar, und beide zeigen bis jetzt keine Spur von Niederschlag oder Gelatiniren. Er giebt folgende Vorschrift: 0,8770 Hektog. Kino, 14,616 g. Campescheholz werden grob gepulvert und aus ihnen die Tinctur in bekannter Weise bereitet.

Therapeutisch kann wohl gegen die kleine Menge Campescheholz nichts eingewandt werden, besonders da es auch adstringirend wirkt.

Bamford giebt an, dass eine mehr als 15 Jahre alte Kinotinctur, die in einer nur theilweise gefüllten, mit blauem Papier umhüllten Flasche jeden Morgen geschüttelt wird, nicht gelatinirt ist.

Vielleicht hängt viel von dem Alter und der Art des Kino ab, nach Ellinor ist dasjenige das beste, welches den Speichel färbt, aus ihm dargestellte Tinctur gelatinirt nie. Ein wässriges Menstruum begünstigt, Alkohol verhindert oder verlangsamt die Veränderung. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. p. 78—80.*) R.

**Pharmaceutische Notizen von Fairthorne.**

Handliche Methode für Ung. Hydrarg. ciner. Manche Vorschläge, die Darstellung dieser Salbe zu erleichtern, sind unterschieden zu verwerfen, z. B. der Zusatz von Terpenthin oder Schwefel, ebenso der Zusatz von alter und ranziger Salbe, oder Hinstellen der Salbe, bis sie ranzig wird. Es ist sehr wünschenswerth, eine practische und zulässige Methode zu finden, durch welche die Arbeit erleichtert und eine Salbe von mildem und nicht irritirendem Charakter erhalten wird. Eine solche ist der Zusatz von Quecksilber und Kreide (gray powder) in kleinen Mengen zum Talg und Fett und Verfahren, wie bekannt. Das Gewicht des Quecksilbers in dem Pulver ist so zu berechnen, dass die Salbe 50 Procent des Metalls enthält, wie in Folgendem:

Quecksilber . . .	22 Unzen.				
Graues Pulver . .	5	-	2 Drachmen,	2 Scrupel.	
Talg . . . . .	9	-			
Fett . . . . .	11	-	5	-	1

Das Quecksilber und 2 Unzen Talg und eine kleine Menge Fett werden mit 1 Unze des grauen Pulvers verrieben, bis die Quecksilberkügelchen nicht mehr sichtbar sind, dann wird der Rest in Portionen zugesetzt, nachdem der Talg durch Wärme erweicht ist.

Die obige Menge graues Pulver enthält 2 Unzen Metall und 3 Unzen 2 Drachmen 2 Scrupel Kreide. Deshalb muss das Verhältniss von Talg und Fett geändert werden, damit die Salbe die vorschriftsmässige Consistenz erhält.

Das Gemisch aller Ingredienzien giebt 48 Unzen Salbe mit 24 Unzen Quecksilber. Gegen den kleinen Gehalt an Kreide ist wohl kaum etwas einzuwenden; er ist jedenfalls besser als ein Gehalt an ranzigen und irritirenden Substanzen.

Ung. Hydrarg. citrin. vor Veränderung zu schützen. Schon einige Wochen nach ihrer Darstellung verändert diese Salbe ihre Farbe von hell citronengelb in rostbraun. Dies kann vermieden werden, wenn die frisch bereitete Salbe mit einer  $\frac{1}{3}$  Zoll dicken Schicht Glycerin bedeckt wird, so dass überall der Luftzutritt verhindert ist. In dieser Weise hielt sich die Salbe länger als ein Jahr ohne alle Veränderung, und es können ebenso wohl noch andere Salben und Cerate conservirt werden.

**Eine gute Imitation von Curaçao.**

Frisches Orangenschalenöl . .	10 Tropfen.
- Limonienschalenöl . . .	6 -
Anisöl . . . . .	1 -
Gewürznelkenöl . . . . .	1 -
Ceylon-Zimmtöl . . . . .	1 -
Alkohol . . . . .	5 Unzen, 2 Drachmen.
Einfacher Syrup . . . . .	7 -



Orangenblüthenwasser . . .	2 Drachmen.
Frisches Orangenschalenextract	1 -
Wasser . . . . .	2 Unzen, 2 -

Die Oele werden im Alkohol gelöst, das Extract zugesetzt, dann der Syrup, 10 bis 15 Minuten geschüttelt und nach Zusatz des Wassers gut durchgeschüttelt. Nach einer Stunde Ruhe wird filtrirt, nachdem das Cordial mit 2 Drachmen pulveriger kohlen-saurer Magnesia gemischt ist.

Das Product hat einen feinen Geschmack, ist dem echten Cu-raçao äusserst ähnlich und wird beim Mischen mit Wasser nicht trübe. Es ist weiss, gewünschte Farbe wird durch Zusatz von Caramel gegeben. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 299—301.*) R.

**Cedron als ein Substitut für Chinin.** — Admiral Lapel-lin macht auf eine Bohne aufmerksam, welche die Einwohner von Central-Amerika gegen das kalte Fieber anwenden und die ein gutes Substitut für Chinin sein soll. Dr. Coignard wandte das Mittel mit günstigem Erfolge in Puerto Arenas (Costa Rica) an, und die Aerzte St. Père und Quesnel fanden es wirksamer als schwefelsaures Chinin. Die Bohne wird in erbsengrosse Stücke zerschnitten, von welchen einige in den Intervallen zwischen den Fieberanfällen genommen werden. Diese Mandel oder Bohne stammt von Simaruba ferruginea. (*Nashville Journ. of Med. and Surg. — American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 326.*) R.

**Bromwasserstoffsaares Morphinum** ist löslicher in Wasser und doppelt so wirksam als schwefelsaures. Es verbindet die sedativen Wirkungen des Broms mit den anodynen des Morphinums. Es ist nicht so gefährlich und hat weniger unangenehme Symptome im Gefolge. Es ist besonders angezeigt bei irritativen Leiden der Wirbelsäule. (*Western Lancet. — American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 275.*) R.

**Gegen Heu-Asthma oder Heu-Fieber** hat Dr. Weber in Philadelphia das nachfolgende Mittel stets gleichmässig wirksam gefunden. Das Hauptagens darin soll nach Weber das Jodkalium sein, aber die besten Resultate wurden stets erhalten, wenn dieses mit doppeltkohlen-saurem Kali und Hyoscyamus verbunden war.

R. Extract. Hyoscyami . . .	0,731 g.
Kalii jodati . . . . .	3,654 -
Kali bicarbon. . . . .	7,308 -
Extr. Glycyrrhiz. depurati .	14,616 -
Aq. Anisi . . . . .	131,540 -

Tag und Nacht alle 4 Stunden einen Dessertlöffel bis zum Nachlassen des Leidens. Die Arznei ist mindestens eine Woche lang viermal täglich weiter zu nehmen. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 336.) R.

**Ein neues Wurmmittel.** — *Ocymum basilicum*, in Buenos Ayres unter dem Namen „albochaca“ bekannt, wirkt derart, dass die Würmer in jedem Stadium der Entwicklung ihren Aufenthaltsort schleunigst verlassen, sobald der Pflanzensaft sie erreicht. Die Anwendung desselben ist um so mehr zu empfehlen, als die Pflanze, selbst wenn keine Würmer vorhanden sind, keine schädliche, sondern nur eine laxirende und desinficirende Wirkung ausübt. Es werden 50 g. Pflanzensaft gegeben und nach 2 Stunden eine Dosis Ricinusöl, worauf die Würmer ausgetrieben werden.

Die obigen Beobachtungen von Dr. Lemos und die erhaltenen Resultate laden zu weiteren Untersuchungen darüber ein, da ja die Zahl der Wurmmittel eine geringe und ihre Wirkung oft ungenügend ist. (*Gaillard's Med. Journ.* — *American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 276.) R.

**Die Kastanienblätter** führte hauptsächlich Close 1862 in die Medicin ein, doch wurden sie schon früher ärztlich und als Hausmittel angewandt. Sie sollen ein wirksames Mittel gegen Keuchhusten sein, scheinen die Krämpfe zu mildern und in einigen Tagen zu beseitigen. Die Anwendung geschieht als Fluidextract und als Tinctur, erstere ist vorzuziehen, da es das Arzneimittel in concentrirter Form enthält.

Steltzer fand in den Blättern: 9 Procent Tannin, Gummi, Eiweiss, eine Spur Harz, Fett, Extractivstoff und Holzfaser. 1 Hektog. trockne Blätter gab 5,40 g. hellgraue Asche, enthaltend Carbonate, Chloride und Phosphate von Kali, Kalk, Magnesia und Eisen. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 292—294.) R.

**Das sogenannte Hogg-Gummi** besteht nach der Beschreibung von Wood aus sehr unregelmässig geformten, oft stark gewundenen Stücken von Kastanien- bis Wallnussgrösse, die aussehen, als ob sie aus mehreren im weichen Zustande an einander geklebten Stücken gebildet sind, durchscheinend, fast farblos, mit stellenweise röthlich gelber Färbung, mit trüber doch bisweilen glänzender Oberfläche, sehr hart, spröde, mit Glasbruch, geruchlos und fast oder ganz geschmacklos. In Wasser schwellen sie zu einer weichen durchscheinenden Masse auf, welche lange ohne Veränderung in diesem Zustande bleibt und dann beim Rühren

nicht einen consistenten Schleim bildet, sondern in kleine, unregelmässige, klare Fragmente zerfällt, welche diese Form ohne Veränderung behalten.

Bei der chemischen Untersuchung des Gummis fand Procter, dass dasselbe in kaltem und heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist, und dass die Lösung mit Solut. plumbi subacet. einen Niederschlag giebt, aber nicht mit oxalsaurem Ammoniak, wodurch es sich von Gummi arabicum unterscheidet. Das in Wasser Unlösliche wurde durch starke Schwefelsäure gelöst und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein lösliches Gummi verwandelt. Procter hielt den unlöslichen Bestandtheil für Bassorin, den unlöslichen Theil des Traganths, und das Gummi selbst für wahrscheinlich dasselbe wie Bassoragummi. Das Hogg-Gummi stammte von unbekannter botanischer Abstammung aus Ostindien.

Neuerdings beschäftigte sich Mitchell mit diesem Gummi, um sein wahres Verhältniss zum Bassoragummi zu ermitteln. Seine physicalischen Eigenschaften stimmten nicht ganz mit den von Wood angegebenen überein. Es erschien wie eine Collection verschiedener Gummisorten, die eine allgemeine Aehnlichkeit mit Traganth hatten. Es bestand aus unregelmässigen Stücken von Wallnussgrösse und viel grösser; die Farbe der verschiedenen Stücke variierte von schmutzig weiss bis gelblich braun; es war hart, geruch- und geschmacklos, mit kurzem, glasigem Bruch. An manchen Fragmenten befanden sich noch Theile der Rinde der Bäume, von welchen es gesammelt war, und das allgemeine Aussehn des Gummis zeigt, dass es sich in successiven Abscheidungen bildete, ähnlich dem Traganth.

In kaltem Wasser war es nach 24 Stunden zu einer weichen, weissen, transparenten Masse aufgeschwollen, welche die untere Hälfte des Gefässes einnahm. Beim Schütteln zeigte diese Masse keine Neigung, einen gleichmässigen Schleim zu bilden, sondern zerfiel in kleine, weiche, durchscheinende und fast körnige Stückchen, wie zerstossenes Eis, die sich in der Ruhe wieder am Boden absetzten. Nach dem Filtriren gab das Filtrat mit Sol. plumbi subacet. einen sehr geringen Niederschlag, mit oxalsaurem Ammoniak keine Reaction; es war neutral und hatte weder Geschmack noch Geruch.

Längeres Kochen mit Wasser gab dieselben Resultate. Auf den unlöslichen Theil hatten Alkohol und Aether keine Wirkung, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löste er sich bald; die Lösung gab mit Jodtinctur keine Reaction und wies mit Trommer's Probe keinen Zucker auf. Durch Kochen mit schwacher Lösung eines Alkalis oder alkalischen Carbonats verwandelte er sich schnell in einen gleichmässigen dicken röthlichen Schleim. Wurde dieser mit einer Säure behandelt, so erfolgte kein Nieder-

schlag, aber der Schleim verlor seine Farbe und wurde völlig transparent. Der Farbenverlust deutet wahrscheinlich auf einen ganz geringen Eisengehalt. Diese Ergebnisse, mit Ausnahme vielleicht des letzten, stimmen mit denen bei Bassorin überein und beweisen die grosse Aehnlichkeit des Gummis mit dem von Wood beschriebenen und mit dem Bassoragummi anderer Autoren, und sind wahrscheinlich identisch und dasselbe.

Die Löslichkeit des Bassorins in alkalischen Lösungen wird in den verschiedenen Werken nur kurz erwähnt, sie scheint bestimmte Eigenschaften anzudeuten, nach welchen man es als eine Säure betrachten könnte, ähnlich in ihrer Natur der Arabin- oder Gummisäure des Akaziengummis.

Die Handelsgeschichte dieses Gummis ist interessant. Es kam vor etwa 30 Jahren nach Salem in Massachusetts. Salem war damals das Hauptquartier des ostindischen Handels, und das Gummi kam dahin mit einer Sendung Traganth von Calcutta. Man glaubte, es könne als billigere Waare den Traganth vertreten, welchen die Schuhwaarenfabricanten von Lynn und andern Orten brauchten. Es gerieth jedoch unter die Hände des gewiegten Drogenprüfers Whipple, der es sofort als unbrauchbares, schlechtes Gummi verwarf. Es wurde zum Verkauf nach Boston verschifft und nach einer Reihe vergeblicher Versuche, es den Käufern anzuschmieren, denn seine Werthlosigkeit wurde bald erkannt, gelangte es zur öffentlichen Auction und zum Preise von 2 bis 3 Cents das Pfund in den Besitz des damaligen grössten Buchhändlers Loring. Dieser machte eine Anzahl fruchtloser Versuche, es irgend wie zu verwenden und gab es endlich missmuthig an Professor Jackson, Chemiker von Jamaica Plain, einer Vorstadt von Boston. Jackson experimentirte damit einige Zeit und entdeckte die Eigenschaft des Gummis, beim Kochen mit einem Alkali einen guten nicht klebenden Schleim zu bilden, und da Jackson mit Loring sehr intim war, so verwendeten beide dieses Gummi zur Fabrication von marmorirtem Papier, das damals in Amerika in Aufnahme zu kommen begann. Allmählich wurde das Geheimniss bekannt und da nach dem Gummi eine Nachfrage war, so kamen zu verschiedenen Zeiten Sendungen davon nach Amerika. Bis zu der Zeit von Jackson's Experimenten hatte die Waare keinen bestimmten Namen, später aber erhielt es im Handel die Bezeichnung Hogg - Gummi, wahrscheinlich weil es gegenüber den verschiedenen Versuchen, es zu lösen, ebenso obstinat war, wie das bekannte ebenso eigensinnige obstinate Hausthier, das Schwein (hogg oder hog).

Die verschiedenen Gummis variiren sehr im Preise, zu verschiedenen Zeiten von 25 Cents bis 1 Dollar 25 Cents das Pfund, und diejenigen, welche den Artikel eine Reihe von Jahren anwendeten, geben an, dass er in seinem Verhalten eben so variire als

in seinem Preise. Alle Sorten aber haben eine gewisse Aehnlichkeit mit Traganth. Auch der Schleim dieses Gummis besitzt keine klebenden Eigenschaften und ist deshalb zu seiner eigenthümlichen Anwendung gerade geeignet, obgleich er nicht besser ist als andere Schleime, z. B. von Flachssamen, Ulmenrinde, Quittensamen u. a.

In den letzten Jahren ist es wegen der Unregelmässigkeit und Knappheit der Zufuhr beträchtlich ausser Gebrauch gekommen und wird durch die eben genannten Schleime ersetzt.

Aus all' diesen Thatsachen schliesst Mitchell, dass das Hogg-Gummi nicht das Product eines bestimmten Gewächses sei, sondern nur ein Handelsname für sehr billige schlechte Gummisorten, die wahrscheinlich alle mit Bassoragummi identisch sind und Bassorin enthalten oder fast ganz daraus bestehen.

Seine Anwendung geschieht in folgender Weise. Der Process, zu welchem es dient, ist das „Marmoriren“, welches in stellerweisem Färben von Papier und Bücherschnitten in eigenthümlicher und mannichfacher Weise besteht. Das Gummi wird zunächst in kaltem Wasser eingeweicht, bis es aufgeschwollen ist, dann mit einer schwachen Lösung von Perlasche gekocht, bis sich ein dicker consistenter Schleim gebildet hat, welcher durchgeseiht wird. Dieser bildet die Basis, das Vehikel für Aufnahme der Farben und überträgt sie auf das Papier. Er wird in flachen, mit Beinen versehenen Gefässen von dem Geschäftsbetriebe entsprechender Grösse aufbewahrt und muss erneuert werden, sobald er durch eintretende Gährung flüssig wird, was bei kaltem Wetter nicht so häufig ist, bei heissem Wetter muss die Erneuerung mindestens zweimal täglich geschehen. Die angewandten Farben sind die gewöhnlicher Malerfarben, die mit dünnem Schleim von Gummi arabicum zu einem Cream verrieben werden. Der an dem Hogg-Gefäss stehende Arbeiter nimmt einen grossen Pinsel mit starren Borsten, taucht ihn in die Farbe und sprengt sie über den Schleim, indem er den Griff zwischen den Händen quirlt. Nun zeigt sich die Güte des Schleims, denn die Farbe mischt sich nicht mit ihm, vertheilt sich auch nicht über die Oberfläche, sondern behält ihre kreisförmige Tropfengestalt. Der ersten Färbung folgt mit einem andern Pinsel eine zweite, dann eine dritte, so oft es dem Arbeiter beliebt, jeder Farbentropfen bleibt für sich und mischt sich nicht mit den andern. Dieses Muster besteht aus runden Tropfen, soll es geändert werden, so zieht man Kämme von verschiedener Zahnweite in Wellenlinien und Figuren leicht über die Oberfläche. Nun wird das Papier einige Secunden langsam darauf gelegt, wodurch sich die Farbenmuster auf dieses übertragen, zum Trocknen aufgehängt und schliesslich über heisse Stahlwalzen gezogen. Eine besondere Papierart ist nicht erforderlich, es darf nur nicht zu sehr calandert sein. Nun wird ein glattes Stück Pappe über den

Hoggschleim gestrichen, und dann ist er für eine zweite Operation fertig.

Bücherschnitte werden in derselben Weise gefärbt. Das ungebundene und fest zwischen Brettchen geschnürte Buch, damit nichts von der Farbe über den Schnitt hinausgeht, wird leicht aufgetaucht, dann durch ein heisses eisernes Handgeräth geglättet. Es lassen sich unzählige Farbenmuster herstellen, die natürlich bei der Art des Verfahrens alle von einander verschieden sind und sich ins Unendliche variiren lassen.

Nach Maisch ist Hogg-Gummi nichts anders als eine geringe Qualität Traganth. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 250 — 254 u. pag. 280.*) R.

**Lohgerberei.** — Dr. C. Böttinger kommt in einer Arbeit über Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei zu dem Resultate, dass Eichenroth und Phlobaphen identisch sind, dass Phlobaphen und Gerbsäure in dem Lohgerbeprocess die Hauptrollen spielen und dass höchst wahrscheinlich das Phlobaphen das eigentlich gerbende Princip ist. Das Phlobaphen ist ein röthlichbraunes, klümpiges Pulver, welches von Eisenchloridlösung geschwärzt wird und sich in ziemlicher Menge in Eisengerbsäurelösung löst. Desgleichen löst es sich in wässrigen Alkalilösungen, welche rothbraun gefärbt werden und Sauerstoff absorbiren. (*Ann. Chem. 202, 269.*)  
C. J.

## C. Bücherschau.

Die wissenschaftliche Ausbildung des Apothekerlehrlings und seine Vorbereitung zum Gehülfenexamen. Mit Rücksicht auf die neuesten Anforderungen bearbeitet von O. Schlickum, Apotheker. Zweite verbesserte und stark vermehrte Auflage. Mit 560 Holzschnitten und einer Vegetationskarte. Leipzig, Ernst Günther's Verlag. 1880. XII und 764 S.

Bei Bearbeitung der zweiten Auflage hat der Verfasser Wünschen, welche in Bezug auf die erste Auflage geäußert wurden, Rechnung getragen; namentlich ist auch der an dieser Stelle erwähnte, den chemisch-analytischen Theil vervollständigt zu sehen, berücksichtigt worden. Ausser der chemischen Abtheilung hat auch die pharmacognostische, unter Aufgeben der tabellarischen Form, erhebliche Erweiterung erfahren. Neu aufgenommen sind eine Vegetationskarte mit Angabe der Beziehungen derselben zu den officinellen Drogen, ferner die amtlichen Bestimmungen über Vorbildung, Lehrzeit und Gehülfenprüfung, sowie

die wichtigeren der den receptirenden Apotheker betreffenden Gesetze. Beide Zusätze dürften als willkommen zu bezeichnen sein.

In der zweiten Auflage reicht die Physik bis S. 84, die Chemie, welche jetzt bei den einzelnen Chemicalien die Prüfung auf Reinheit bringt, bis S. 330, dieser folgt bis S. 365 ein Anhang „Qualitative chemische Analyse.“ Von Seite 366—560 wird die Botanik abgehandelt, von 561—676 die Pharmacognosie, von da bis S. 716 die specielle Pharmacie. Die vorerwähnten neu aufgenommenen Gegenstände und ein vollständiges Register bilden den Schluss des Werkes.

Druckfehler wurden im allgemeinen selten bemerkt und ist es zu bedauern, dass sich gerade im Rückblick S. 249 u. 250, auch in den Formeln, mehrere eingeschlichen haben.

Die Aenderungen und Zusätze, welche diese zweite Auflage erfahren hat, sind durchweg als Verbesserungen zu betrachten; wenn vielleicht auch von Einigen beim chemischen Theile ein stärkeres Hervortreten der neueren Anschauungsweise gewünscht werden möchte, so bin ich doch der Ansicht, dass die Art der Darstellung von den meisten Collegen gebilligt werden wird. Schon die erste Auflage hat im Kreise der jüngeren Fachgenossen grosse Verbreitung gefunden und wird es kaum der Versicherung bedürfen, dass auch die Benutzung dieser zweiten Auflage aus voller Ueberzeugung empfohlen werden kann.

Bissendorf.

Dr. R. Kemper.

**Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe.** Kurzer Bericht über die Fortschritte der chemischen Grossindustrie; in Vierteljahrsheften. 4. Jahrgang. Unter Mitwirkung angesehener Technologen und Techniker herausgegeben von Julius Post, fortgesetzt von Arthur Lehmann. Berlin, Verlag von Robert Oppenheim, 1880.

Der Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe ist schon öfter an dieser Stelle rühmend gedacht worden; es mag deshalb genügen, darauf hinzuweisen, dass auch der vorliegende Jahrgang, 1879, alle neuen und wichtigen Erscheinungen auf dem Gebiete der chemischen Grossindustrie in gedrängter Kürze, aber dennoch sehr übersichtlich zusammenfasst und in den meisten Fällen sich auch über den Werth derselben in wenigen, aber zutreffenden Worten äussert. Der Herausgeber wird von einer stattlichen Anzahl von Mitarbeitern und Berichterstatlern, worunter Namen von bestem Klange sind, unterstützt, und diesem Zusammenwirken ist es zu danken, dass die Zeitschrift so reichhaltig ist und alle Theile der chemischen Grossindustrie eingehende Berücksichtigung finden konnten. — Zu erwähnen ist noch, dass der Preis eines Jahrganges der Zeitschrift jetzt nur 8 Mark beträgt.

Dresden.

G. Hofmann.







*Dr. Philipp Phœbus.*

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
14. Band, 4. Heft.  
~~~~~

## A. Originalmittheilungen.

---

**Philipp Phöbus.**

Nekrolog.

„Die deutsche Pharmacie hat einen ihrer sachkundigsten und wohlwollendsten Beurtheiler und zugleich einen ihrer treuesten Fürsprecher und Freunde verloren: Herr Dr. Philipp Phöbus in Giessen, Grossh. Hess. Geheimer Medicinal-Rath und Professor a. D. ist am 1. Juli im hohen Alter daselbst verschieden. Neben der allein zurückgebliebenen Gattin, der langjährigen Arbeitsgehilfin und unermüdlichen Pflegerin des Entschlafenen, steht ein weiter Kreis von Verehrern, Freunden und Bekannten trauernd an seinem Grabe.“

Mit diesen Worten theilte die Pharmaceutische Zeitung ihrem Leserkreise die Trauernachricht mit, und vervollständigte in kurzen Zügen das gelegentlich des 50jährigen Doctor-Jubiläums gegebene Lebensbild des Verstorbenen.

Dem Deutschen Apotheker-Verein geziemt es, seinem Ehrenmitgliede, dem unermüdlichen, bis zur letzten Stunde opferfreudigen Vorkämpfer der Pharmacie, neben dem vergänglichen Zeichen der Hochachtung, welches dem Todten an seiner Grabstätte gewidmet wurde, ein unvergängliches Denkmal an dieser Stelle zu setzen.

Am 27. Mai 1804 in Märkisch-Friedland, einer kleinen Stadt Westpreussens, wo sein Vater Dr. Ludwig Phöbus als sehr geschätzter Arzt wirkte, geboren, empfing Phöbus seinen ersten Unterricht in einer kleinen Privatschule, und besuchte alsdann das Friedrichs-Gymnasium zu Frankfurt a. d. O. und das Gymnasium zum grauen Kloster in Berlin. Ostern 1821 als Selectaner zur

Universität entlassen, eröffnete sich seiner grossen Arbeitslust und vielseitigem Ausbildungsstreben ein unbegrenztes Feld. Enge freundschaftliche Beziehungen verbinden ihn mit von gleichem wissenschaftlichem Eifer beseelten Studiengenossen, welche jedoch, für ihn sehr schmerzlich, in Folge eines aus unbedeutender Ursache (wegen eines Platzes im Colleg) erwachsenen Duells für längere Zeit unterbrochen wurden. Durch einen unglücklichen Zufall verletzte die abgesprungene Klinge den Gegner tödtlich, Phöbus erhielt zehn Jahre Festungsstrafe, von welcher er bis zur Begnadigung zwei Jahre verbüsste. Am 15. Juni 1827 zum Dr. medic. und chirurg. promovirt, unternahm er 1828/29 eine elfmonatliche Reise nach Süddeutschland, der Schweiz und Nord-Italien, welcher 1830/31 eine viermonatliche Reise nach Paris und Strassburg, hauptsächlich zu anatomischen Studien bei Louis (Paris) und E. A. Lauth (Strassburg) folgte. 1831 zum Prosector am Charité-Krankenhaus in Berlin ernannt, habilitirte er sich 1832 als Privatdocent insbesondere für pathologische Anatomie, unterbrach jedoch, auf mancherlei Odium stossend, 1835 die akademische Laufbahn und ging, durch einen wiederholt verlängerten Urlaub vom Ministerium die Privatdocentschaft sich wahrend, nach dem Harze, um seiner Neigung zu naturhistorischen Studien und ärztlicher Praxis folgen zu können.

Von wissenschaftlichen Arbeiten aus dieser Zeit sind hervorzuheben die erste Herausgabe von „Specielle ärztliche Rezeptirkunst etc. Berlin 1831“, welche in wiederholten Auflagen erweitert jetzt als „Waldenburg und Simon“ in den Händen der Aerzte sich findet; die epochemachenden Untersuchungen über Behandlung und Leichenbefund bei der orientalischen Cholera, sowie Abbildungen und Beschreibung der in Deutschland wildwachsenden Giftgewächse. 2. Abtheilung. Kryptogamen, welche er gemeinschaftlich mit seinen Schul- und Universitätsfreunden Brandt und Ratzeburg bearbeitete. Die Hingebung, mit welcher Phöbus die Erreichung seiner wissenschaftlichen Zwecke verfolgte, lässt sich aus den beiden Thatfachen erkennen, dass er bei der Cholera-epidemie 1831 in Berlin, um die Gefährlichkeit der Ansteckung zu widerlegen, sich unmittelbar nach dem Tode eines Cholera-kranken in dessen Bett legte; und um die Giftigkeit der Pilze zu controliren, mit denselben am eigenen Körper so lange experimentirte, bis er einem solchen Experiment (mit *Boletus luridus*) fast unterlag.

Nach Ablehnung von Berufungen nach Petersburg und Dorpat übernahm er 1843 die ordentliche Professur für Medicin, insbesondere Pharmacologie in Giessen. Seine rastlose Thätigkeit liess ihn alsbald ein pharmacologisches Institut schaffen, welches später mehreren an anderen Universitäten zum Vorbild diente, und dessen Leiter er blieb bis zu seiner wegen geschwächter Gesundheit erbetenen Entlassung von der akademischen Lehrthätigkeit 1865, resp. bis zum Eintritt des auf seine Empfehlung von Dorpat nach Giessen berufenen Amtsnachfolgers Professor Dr. Buchheim, dessen Nekrolog von Freundeshand das Märzheft des Archivs uns zur Kunde gebracht hat.

Schon als Knabe gern docirend und sammelnd, ist Phöbus dieser Neigung treu geblieben bis zur letzten Lebenszeit, wo der sieche Körper dem immer noch regen Geiste nicht mehr zu dienen vermochte. Ein Zeichen dieses Sammelns und der aussergewöhnlichen, dem Verstorbenen eigenen Gewissenhaftigkeit und Accurateste giebt das ca. 6500 Species umfassende Herbarium. In einem sehr practisch eingerichteten Schranke befinden sich in 96 Mappen, durch einen Umschlag von grünem Cattun vor Staub und Insecten geschützt, in musterhafter Ausstattung die nach Familien geordneten Pflanzen. Der Katalog füllt sieben Octav-Futterale (jede Gattung auf einem Octavblatt, diese Blätter nach Familien); eine kurze Uebersicht ist nochmals in einem speciellen Katalog verzeichnet. Den Hauptstock der Sammlung hat Phöbus selbst durch Sammeln in Deutschland, der Schweiz u. s. w. gelegt, vermehrt in der üblichen Weise durch Kauf, Tausch und Geschenke. Eine grosse Zahl von namhaften Botanikern hat dazu beigetragen, von denen ich nur nenne: Wernekinck, weiland Prof. d. Bot. zu Münster; Otto, weiland Prof. d. Bot. u. Med. zu Greifswald; Hoppe (Alpen); Sieber, den bekannten Reisenden (Alpen; Antillen; Cap; Mauritius; Neu-Holland); Lumnitzer (Flora von Pressburg); Noë und Joh. von Charpentier (Alpen); Rostkovius und Schmidt (Flora von Stettin); Brandt und Ratzeburg; Flörke und Laurer (Flechten); Leiblein (Kryptogamen).

Die mineralogische Sammlung ist von Phöbus vor einigen Jahren veräussert worden.

Von seiner schriftstellerischen Thätigkeit giebt ein Verzeichniss Kunde, welches, von 1832 bis fast zum Lebensende fortgeführt, fast 200 No. zeigt, und neben den eigenen selbständig erschienenen

Druckschriften sehr zahlreiche Abhandlungen physikalischen, mineralogischen, botanischen, anatomischen, pharmaceutischen und natürlich am meisten medicinischen Inhalts verzeichnet. Daneben eine grosse Zahl Recensionen, Auszüge, Correspondenz-Artikel medicinischen und naturwissenschaftlichen Inhalts, auch kleinere und grössere Beiträge zu Werken von L. J. von Bierkowski, E. A. Lauth, J. Th. Chr. Ratzeburg, H. Tasche, F. A. Weber, A. Wigand, u. A.

Die Besprechung dieser Wirksamkeit kompetenterer Feder überlassend, erwähne ich an dieser Stelle nur die bis zum Jahre 1862 erschienenen wichtigeren selbständigen Druckschriften, Handbuch der Arzneiverordnungslehre, 3. Ausgabe. 2 Thle. 1840; Ueber die Naturwissenschaften als Gegenstand des Studiums, des Unterrichts und der Prüfung angehender Aerzte, Nordhausen 1849; Die wichtigsten Regeln der Arzneiverordnungslehre, Nordhausen 1850; Zur Vereinfachung der Arzneiverordnungen, Giessen 1856; Ueber pharmacodynamische Aequivalente für die Hauptbestandtheile der Mineralwässer etc., Giessen 1858; Der typische Frühsommer-Katarrh oder das sogenannte Heu-Asthma; Die Delondre-Bouchardat'schen China-Rinden, Giessen 1864.

Dass einer so vielseitigen werthvollen Thätigkeit auch die äussere Anerkennung und Auszeichnung nicht fehlte, ist selbstverständlich. Phöbus wurde Inhaber mehrerer russischen, preussischen und hessischen Orden, Mitglied und Ehrenmitglied vieler gelehrten Gesellschaften. Eine besondere Freude war es für ihn, wie er mir wiederholt ausgesprochen hat, dass der Deutsche Apotheker-Verein ihm 1874 durch eine Deputation das Diplom als Ehrenmitglied überreichen liess, da er dadurch neue Kraft fand, für die ihm als hohes Lebensziel vorschwebende Sache der gefährdeten Pharmacie aufs neue in den Kampf zu treten. Diese Thätigkeit, sowie die Vollendung der im Verein mit Freunden (A. Almén-Upsala; R. Buchheim-Giessen; A. Cantani-Neapel; F. A. Flückiger-Strassburg; B. Hirsch-Frankfurt a/M.; Th. Husemann-Göttingen; G. Kerner-Frankfurt a/M.; A. Oberdörffer-Hamburg; G. Planchon-Paris; Th. Rieckher-Marbach a. N.; F. C. von Schneider-Wien; J. L. W. Thudichum-London; J. von Trapp-Petersburg; A. Vogl-Wien) 1868 begonnenen internationalen Pharmacopöe füllte das letzte Decennium seines Lebens.

Als sprechendstes Zeugniß der Anerkennung seiner Fachgenossen möge die zur Feier seines 50jährigen Doctor-Jubiläums am 15. Juni 1877 von B. von Langenbeck, L. Waldenburg und

B. Fränkel unterzeichnete Adresse der Berliner medicinischen Gesellschaft hier eingefügt werden:

„Hochverehrter Herr College! Die Berliner medicinische Gesellschaft sendet Ihnen durch uns herzliche Glückwünsche zu dem fünfzigjährigen Jubiläum Ihrer Doctorpromotion. Ein halbes Jahrhundert rüstiger Arbeit, eifrigen Forschens, edlen Strebens liegt hinter Ihnen und hat für Sie und Ihre Berufsgenossen Früchte gezeitigt, auf die Sie mit vollster Befriedigung zurückblicken können. Nicht enge Grenzen haben Sie gleich vom Beginne Ihrer wissenschaftlichen Thätigkeit an bis in Ihr Greisenalter hinein Ihrem Forschenstribe gesetzt; nicht enge Grenzen haben Sie Ihren Pflichten als Arzt und Lehrer dem gesammten ärztlichen Stande wie dem einzelnen Collegen und Schüler gegenüber angewiesen. Was Sie waren, wollten Sie ganz sein, und sind es ganz gewesen!

Während Sie vor allem Arzt blieben, Arzt, der seinen Beruf mit vollster Strenge auffasst, der immer weiter im Wissen vorzudringen strebt, um auch sein Können zu vervollkommen, arbeiteten Sie gleichzeitig, um das ärztliche Wissen im speciellen zu vermehren und das ärztliche Können zu einer Kunst zu gestalten. Die Arzneiverordnungslehre, Ihre eigenste Schöpfung, bleibt ein unvergängliches Zeugniß Ihres nach einem künstlerischen Ausdruck der ärztlichen Praxis hinstrebenden Zieles.

Die Pharmacologie, das Gebiet, auf dem Sie vornehmlich arbeiteten und lehrten, ruhte bei Ihnen auf der breiten Grundlage botanischer Studien und Forschungen, denen Sie sich ohne Unterlass widmeten, bis Sie sich in denselben durch anerkannte Leistungen zu einer unbestrittenen Meisterschaft emporarbeiteten. Den Titel eines Doctors der Philosophie, der Ihnen honoris causa zuertheilt wurde, haben Sie sich auf diese Weise nicht als blosse Ehrengabe, sondern als die Frucht gewissenhafter rastloser Thätigkeit errungen.

Auf dem Gebiete der Pathologie haben Sie Arbeiten geliefert, die — wie diejenige über die Cholera und die über das Heufieber — nicht nur zu ihrer Zeit den besten auf diesem Gebiete sich anreiheten, sondern selbst jetzt noch nach Verlauf von mehreren Decennien in manchen Stücken unübertroffen geblieben sind. Auch für die Pathologie haben Sie sich einen festen Boden gesucht, auf dem Sie aufbauten: es ist die pathologische Anatomie. Sie waren

der erste Prosector am hiesigen Kgl. Charitékrankenhaus, der erste in der Reihe der ausgezeichneten Männer, die hier wirkten. Noch bewahrt das pathologische Institut den mit grossem Fleiss von Ihnen angelegten und ausgeführten „Vermehrungs-Catalog der anatomischen Sammlung No. 1 — 224“ vom 11. Mai 1831 bis zum 3. September 1832, und die betreffenden Präparate sind der seitdem bedeutsam angewachsenen Sammlung als werthvolle Stücke einverleibt geblieben.

Neben Ihrer wissenschaftlichen und practischen Thätigkeit beseelte Sie stets noch ein ideales Streben, welches auf die Hebung des ärztlichen Standes und des mit Ihrer Lieblingsdisciplin, der Pharmacologie eng verknüpften Apothekerstandes, gerichtet war. Ein Blühen der Pharmacologie als Wissenschaft — darin stimmen wir aus vollstem Herzen mit Ihnen überein — ist nur möglich, wenn auch der gesammte Apothekerstand auf wissenschaftlicher Höhe und in angesehener socialer Stellung erhalten wird; der Zustand der Pharmacologie beeinflusst aber andererseits wieder die Ausübung der ärztlichen Praxis und den wissenschaftlichen Sinn, der den Arzt bei seinen Verordnungen leitet. In diesem Sinne aufgefasst, ist Ihr Kampf um die Hebung der Pharmacologie und des Apothekergewerbes, welchem Sie nunmehr seit vielen Jahren Ihre beste Kraft widmen, recht eigentlich zugleich ein Streben zur Hebung der ärztlichen Kunst, der ärztlichen Wissenschaft, des ärztlichen Standes. Unsere lebhaftesten Wünsche begleiten Sie bei diesen Bestrebungen. Möge es Ihnen, hochverehrter Herr College, vergönnt sein, Ihr Ziel erreicht zu sehen!

Auch noch mit anderen gewichtigen Arbeiten, welche auf nichts geringeres als auf eine internationale Pharmacopöe hinzielen, sind Sie seit vielen Jahren beschäftigt. Mit kühnem Muth ergriffen Sie als Greis eine Aufgabe, zu deren Bewältigung kaum Jugendkraft ausreichend erscheinen könnte. Möge es Ihnen vergönnt sein, diese Aufgabe zu einer glücklichen Vollendung zu bringen!

So stehen Sie da, noch für die Zukunft sorgend und arbeitend, während Sie bereits fast zwei Generationen Ihre hervorragenden Dienste als Arzt, Forscher und Lehrer gewidmet haben. Wir beglückwünschen Sie zu diesem so seltenen Jubiläum, das nicht nur den Blick auf alte Verdienste zurückwenden, sondern auch noch künftige neue Lorbeeren für Sie erhoffen lässt!“

Auf Wunsch der alleinstehenden Wittwe und vieljährigen Arbeitsgehilfin die hinterlassenen Manuscripte einer Durchsicht und Prüfung unterwerfend, habe ich in den letzten Wochen nochmals Gelegenheit gehabt, den Umfang seiner Correspondenz und seine unübertreffliche correct durchgeführte Registratur aufs eingehendste kennen zu lernen. Dieser apothekermässigen Ordnungsliebe und ängstlichen Sorgfalt, mit welcher Phöbus arbeitete, ist es wohl auch allein zuzuschreiben, dass die Pharmacopoea Europaea ihm zum Schmerzenskind geworden und unvollendet geblieben ist. Ob das mit bedeutenden Geldopfern und werthvoller Arbeitskraft geschaffene Werk zum Nutzen der Medicin und Pharmacie vollendet werden wird, darüber lässt sich zur Zeit noch nicht urtheilen, es wird das wesentlich von den noch lebenden Mitarbeitern abhängen.

Unter der Bezeichnung „zum Kampfe für die Pharmacie gehörig“ umfasst eine besondere Abtheilung des Arbeitsfeldes die sorgfältig geordneten Brochüren und Zeitschriften, welche mit den Lebensverhältnissen der Pharmacie in irgend welcher Beziehung stehen. Die chronologisch geordneten Briefe der Kampfzeit geben ein treues Bild der schwankenden Verhältnisse. Als erste Bethheiligung ist der 1849 in: Ratzeburg, „Die Naturwissenschaften u. s. w.“ veröffentlichte Aufsatz zu betrachten. Entschiedener und schärfer wird dieselbe jedoch erst 1871 mit dem durch die bevorstehenden Verhandlungen im österreichischen Abgeordnetenhause hervorgerufenen offenen Sendschreiben an A. von Waldheim, Direktorial-Mitglied des Allg. Oesterr. Apoth.-Vereins. Unter lebhaftester Correspondenz und persönlichem Verkehre mit Pharmaceuten, Aerzten und National-Oekonomen entstand 1871—73 die zweite, erweiterte Bearbeitung mit dem Titel „Beiträge zur Würdigung der heutigen Lebensverhältnisse der Pharmacie“, welche als eine unerschöpfliche Fundgrube von die Pharmacie berührenden Fragen bezeichnet worden ist.

In wissenschaftlich correcter Weise untersucht hier Phöbus die Lebensverhältnisse der Pharmacie in den Kulturstaaen und theilt dabei dieselben in drei Stufen ein, von denen als höchste er die Stufe bezeichnet, auf welcher die Staatsdiener-Eigenschaft des Apothekers und das System der unveräusserbaren Concessionen förmlich anerkannt ist.

Dieser Schrift folgte 1874 die in Gemeinschaft mit seinem Amtsgenossen Buchheim, Kehrner und Wilbrand veranlasste bekannte



Petition der 225 Professoren und Aerzte an den hohen Bundesrath des Deutschen Reiches, und, neben mehreren Aufsätzen in der Berliner klinischen Wochenschrift und den Grenzboten, die Denkschrift „Zur Lage der Pharmacie“ am Schluss des Jahres 1875. Die Energie, mit welcher Phöbus für die von ihm für nothwendig und richtig erkannte Umformung der Pharmacie eintrat, liess den mehr als 70jährigen Greis im Herbst 1875 nochmals eine Reise nach Berlin unternehmen, er hoffte durch persönliche Einwirkung rascher eine günstige Entscheidung herbeiführen zu können. Von Ministern, Bundesraths- und Reichstags-Mitgliedern freundlich aufgenommen, schrieb er mir damals, „ob der Erfolg günstig sein wird, kann noch niemand voraussehen, schlimmsten Falls werden wir, wenn wir ausharren, mit Ehren besiegt werden und unseren Nachkommen gute Waffen für eine Wiederaufnahme des Kampfes hinterlassen.

Als eine solche Waffe ist auch sein letztes Werk, der druckfertig vorliegende Entwurf eines deutschen Pharmacie-Gesetzes zu bezeichnen, welcher im September 1875 der Veröffentlichung harrete, jedoch durch den für Phöbus ausserordentlich schmerzlichen Beschluss der Hamburger Deligirten-Versammlung (Ph. Ztg. No. 77. 1875), in welcher die für Unverkäuflichkeit neu zu ertheilender Concessionen stimmenden Kampfgenossen in der Minorität blieben, zur Seite gelegt wurde. Mit Phöbus'scher Gründlichkeit ist in diesem Werke in 7 Titeln (I. Aufgaben, Pflichten und Rechte des Apothekers im Allgemeinen; II. Pharmaceutische Verwaltungs-Behörden; III. Erlangung der Befähigung; IV. Errichtung, Verlegung und Uebertragung von Apotheken und verwandten Anstalten. Wirkungskreise aller dieser Anstalten; V. Einrichtung der Apotheken und verwandten Anstalten; VI. Geschäftsbetrieb; VII. Revisionen) mit Uebergangsbestimmungen und Register eine sogenannte „Apotheker-Ordnung“ aufgebaut.

Ein Auszug des Vorworts möge zeigen, von welchen Grundsätzen der Verfasser sich leiten liess:

„Die Medicin muss der Pharmacie der nächsten Zukunft eine ansehnliche wissenschaftliche Hebung dringend wünschen, damit die Apotheker mehr als bisher den Aerzten, von denen mit jedem Tage mehr verlangt wird, Untersuchungen erleichtern oder ganz abnehmen können zum Besten der einzelnen Kranken und ganz besonders des allgemeinen Gesundheitswohls.“

„Aber es wird hie und da, selbst von höchst intelligenten Männern und an einflussreichsten Stellen geglaubt, die Verhandlungen zur Hebung der Pharmacie seien noch nicht spruchreif; zu einer von den Pharmaceuten dringend geforderten neuen Gesetzgebung sei noch nicht brauchbares Material genug vorhanden. Ich habe gegen diese Ansichten Einiges drucken lassen; um aber mir selbst und Anderen einen noch schlagenderen Beweis zu liefern, dass jene Spruchreife bereits erreicht ist, habe ich den folgenden Entwurf bearbeitet. Derselbe wird an vielen Stellen noch der Verbesserung von Einzelheiten durch pharmaceutisch, juridisch und administrativ Sachkundige bedürfen; aber ich hoffe, dass man ihn im Ganzen hinreichend finden werde, um die Ansprüche zur Geltung zu bringen, welche von Aerzten und Naturforschern an die Pharmacie der nächsten Zukunft als ein fortan unersetzliches Cultur-Element gestellt werden müssen.“

Ein Bedürfniss für den bescheidenen und ängstlichen Gelehrten war der Nachweis seiner Urtheils-Competenz, worüber er sich Seite V. seines Vorworts zu: „Beiträge zur Würdigung der heutigen Lebensverh. d. Pharmacie“ in folgender Weise ausspricht:

„Ich habe schon sehr jung die pharmaceutischen Dispensir-Arbeiten bei meinem Vater kennen gelernt, der als Arzt in einer kleinen Stadt genöthigt war, selber zu dispensiren, weil in ansehnlichem Umkreise keine Apotheke existirte, bis es seinen wiederholten Bemühungen gelang, durch eine für das Städtchen erwirkte Concession einen Apotheker herbeizuziehen. Ich bin als Gymnasiast 3 Jahre lang in einer Berliner Apotheke aus- und eingegangen, in welcher mein Freund Ratzeburg, der nachmals auch um die Pharmacie so verdiente Schriftsteller († 1871), als Lehrling arbeitete; der Apotheker-Lehrling wurde mein erster Lehrer in der Botanik: der Unterricht war begreiflich höchst dürftig, aber er brachte mir doch die Liebe zu dem Fache bei. — Ich habe 1826 bis 28 als Practicant in den Berliner Kliniken die Grundlinien zu meinem nachmaligen Handbuche der Arzneiverordnungslehre entworfen, weil damals als Anleitung zum Verordnen nur ein dürftiges Formenwesen, Receptirkunst genannt, als ein unbedeutender Anhang der Arzneimittellehre existirte, der niemanden befriedigen konnte. Es gelang mir allmählich, zumal nachdem ich 1828 pract. Arzt geworden war, durch Versuchsformeln (im Ganzen mehr als 2000), die theils in meiner Wohnung, theils (meistens in meiner

Gegenwart) in Berliner Apotheken, später in der Apotheke zu Stolberg am Harz, ausgeführt wurden, — durch Beobachtungen am Krankenbett, durch Benutzung der medicinischen und pharmaceutischen Literatur, u. s. w., jenem Formenwesen einen mehr sachlichen Inhalt zu geben; ich hatte die Freude, die neue Disciplin, welche ich Arzneiverordnungslehre nannte, als einen Theil der Arzneimittellehre anerkannt zu sehen. Von dem Handbuche war 1847 die dritte Ausgabe vergriffen, aber ich konnte keine vierte liefern, weil andere Berufs- und schriftstellerische Aufgaben stets wissenschaftlich dringender gefordert waren. — Um 1840 wurde mir durch die Gefälligkeit J. Fr. Niemann's (zu Merseburg, des auch um die Pharmacie sehr Verdienten) und Wilh. v. Horn's (des so vielseitig Hochverdienten, — damals zu Erfurt) wiederholt die Gelegenheit, Apotheken-Revisionen zu Stolberg a. H. und zu Nordhausen beizuwohnen. — 1843 als Prof. der Arzneimittellehre nach Giessen berufen begründete ich hier das pharmacologische Institut der Universität (dem allmählich an mehreren andern Universitäten Anstalten gleicher oder ähnlicher Tendenz folgten), bestimmt zum Unterricht hauptsächlich der Medicin Studirenden, z. Th. aber auch (namentlich in Pharmacognosie, Toxicologie, Balneologie) der Pharmacie Studirenden. In diesem Institut musste ich, bis 1867, die Aufgabe, alle gangbaren Arzneimittel pharmacognostisch und chemisch auf Echtheit und Güte zu prüfen (so weit der Arzt dazu im Stande ist), lehren und fast täglich üben, auch von den Medicin Studirenden die pharmaceutischen Dispensir-Operationen, ohne deren anschauliche Kenntniss der Arzt nicht geschickt verordnen kann, unter meiner Anleitung ausführen lassen. — Auf zahlreichen wissenschaftlichen Reisen in der Mehrzahl der europäischen Länder suchte ich nicht bloss ärztliche Fachgenossen und Anstalten fleissig auf, sondern auch Apotheker und pharmaceutische Anstalten, ja die Apotheker vielleicht noch häufiger als die Aerzte, weil man jene leichter zu Hause findet, und weil meine Liebhaberei für Botanik und Mineralogie bei ihnen mehr Nahrung fand. — Zu den internationalen pharmaceutischen Congressen von 1867 (Paris) und 1869 (Wien) war ich eingeladen; an dem ersteren habe ich eifrigen und, soweit es mir möglich war, thätigen Antheil (den die gedruckten Protocolle ausweisen) genommen (für den letzteren war ich leider verhindert). Kleineren pharmaceutischen Versammlungen habe ich vielfach beigewohnt. Die

ärztliche Praxis hat mich nicht selten auch in die Familien-Räume der Apotheker geführt. — So bin ich allmählich dahin gekommen, dass ich mich unter Apothekern fast so einheimisch fühle als unter Aerzten; so habe ich das Glück gehabt, in weit reicherm Maasse als viele andere Aerzte, von Apothekern mannigfache und sehr werthvolle Belehrung zu empfangen, für welche ich mich tief dankbar verpflichtet fühle; — so habe ich seit 47 Jahren den herrschenden Arzneigebrauch durch vielseitige eigene Anschauung kennen gelernt, auch zur zweckmässigeren Gestaltung desselben durch das oben gedachte Handbuch und zahlreiche kleine schriftstellerische Arbeiten mein Scherflein pro viribus beigetragen.“

Wir Alle kennen die Hingebung, mit welcher Phöbus in den schwierigsten Zeiten, welche die Deutsche Pharmacie durchlebt hat, seine volle Kraft einsetzte, mir persönlich wurde die Ehre und das Glück zu Theil, in vertrautem Austausch seinen Ideen Gestaltung nehmen zu sehen. Es dürfte wohl kein zweiter Arzt existiren, welcher die Pharmacie so vielseitig kennen gelernt, und als Schirmer des Fachs ihr so grosse Opfer an Gesundheit, Zeit und Geld gebracht hat, als Phöbus.

Die letzten Lebensjahre meines entschlafenen hochverehrten Freundes waren durch körperliches und geistiges Leiden getrübt. Es war ihm nicht beschieden, die beiden Aufgaben, die er als Greis mit Jugendkraft ergriffen und bearbeitet hatte, zu glücklicher Lösung zu bringen. Während er am 25. Juni 1877 in Erwiderung meines Glückwunsches zu seinem Doctor-Jubiläum aus Immenstadt (Südbaiern), wohin er bei seiner fast zu ängstlichen Bescheidenheit sich begeben hatte, um den beabsichtigten Ovationen zu entgehen, mir noch schreiben konnte: „Was Ihr Wunsch enthält, lautet fast genau so, wie Das, was ich mir selber oft als Ziel aufstelle: geistige Rüstigkeit noch auf einige Jahre, und, dass ich den Tag noch freudig begrüssen könne, wo das Geschick der Pharmacie auf Generationen hin günstig entschieden wird“, erlahmte die geistige Spannkraft plötzlich in sehr bemerkbarer Weise, als der Beschluss des hohen Bundesrathes in seiner Sitzung vom 3. Mai 1878, „dass von einer reichsgesetzlichen Regelung des Apothekerwesens zur Zeit abgesehen werden solle“, ihm bekannt wurde, und gleichzeitig der Vollendung seines Lieblingskindes, der Pharmacopoea Europaea, für ihn unüberwindliche Schwierigkeiten sich entgegenstellten. Asthmatische Beschwerden gestatteten ihm nur selten

freie Bewegung, bis die letzten Anfälle ihn ganz an das Bett fesselten.

Unter unermüdlicher, sorgsamster Pflege seiner treuen Lebensgefährtin (Henriette, geb. Berger) endete sein Leben am 1. Juli d. J. Die Beerdigung mit akademischen Ehren fand unerwartet schon am 3. Juli Morgens 7 Uhr statt, so dass der Auftrag unseres Vereins-Directoriums, den Verstorbenen als Ehrenmitglied des Vereins durch die Widmung eines auszeichnenden Lorbeerkranzes zu ehren, nur in der Weise ausgeführt werden konnte, dass am 4. Juli eine Deputation der tieferschütterten Wittve im Namen des Vereines herzliches Beileid aussprach und einen Lorbeerkranz auf das Grab legte mit der Inschrift:

„Der Deutsche Apotheker-Verein seinem Ehrenmitgliede  
Herrn Geheimen Medicinal-Rath Dr. Phöbus.

Ruhe sanft!“

Marburg am 30. August 1880.

Fr. Siebert.

## Magnesia alba.

Von K. Kraut.

Die vergleichende Untersuchung einiger Sorten von Magnesia carbonica von R. Otto (dieses Archiv 217, 96) erinnert mich an Resultate, welche vor einigen Jahren in meinem Laboratorium erhalten wurden und welche ich bereits in Gmelin's Handbuch (II, 435) mittheilte. Im Handel vorkommende Sorten von Magnesia alba, a) anglica, b) crystallisata, c) germanica ergaben im lufttrocknen Zustande folgenden Gehalt an Wasser und Kohlensäure:

	Rechnung.		a.	b.	c.
5MgO . . . . .	200	39,84	40,15	39,56	43,59
4CO <sup>2</sup> . . . . .	176	35,05	35,06	35,74	37,47
7H <sup>2</sup> O . . . . .	126	25,11	25,34	25,56	19,69
5MgO, 4CO <sup>2</sup> , 7H <sup>2</sup> O	502	100,00	100,55	100,86	100,75.

Somit unterschied sich die als germanica bezeichnete Sorte von den beiden ersten durch ihren kleineren, der Formel 5MgO, 4CO<sup>2</sup>, 5H<sup>2</sup>O entsprechenden Wassergehalt (Rechnung

42,92 MgO, 37,76 CO<sup>2</sup>, 19,32 H<sup>2</sup>O), wahrscheinlich weil sie vom Fabrikanten in der Wärme getrocknet war.

Durch Kochen von wässriger 2fach-kohlensaurer Magnesia (d), oder durch Einleiten von Dampf in diese Lösung (e) dargestellte Präparate zeigten lufttrocken die nachstehende Zusammensetzung

	d.	e.
MgO	40,38	40,05
CO <sup>2</sup>	36,69	36,49
H <sup>2</sup> O	23,43	23,89
	<hr/> 100,50	<hr/> 100,43.

## Aufsuchung von Phosphor im Harn bei Vergiftungsfällen und die dabei angetroffenen Producte.

Von Professor Francesco Selmi in Bologna.<sup>1</sup>

Der Angabe Dragendorff's, dass in Phosphorvergiftungsfällen die Untersuchung der Fäces und des Harns ohne Nutzen sei, bin ich bereits früher in einer in den Abhandlungen der Academie der Wissenschaften des Instituts von Bologna enthaltenen Arbeit entgegengetreten. Ich zeigte dort, dass der Harn einer Person, welche Phosphor in selbstmörderischer Absicht verschluckt hatte, phosphorhaltige Producte lieferte, welche sich im normalen Harn nicht finden und bestätigte diese Beobachtung am Harn von Hunden, denen Professor Vella wiederholt Phosphorstückchen in ihrem Futter gereicht hatte. Später bot mir Professor Belluzzi die Gelegenheit, den Harn einer Person zu untersuchen, welche Wasser verschluckt hatte, in welchem einige Zündholzköpfe digerirt worden waren. Da ich persönlich ausser Stande war, die bezüglichen Untersuchungen auszuführen, so übertrug ich dieselben meinen Schülern Dr. Leone Pesci und Cesare Stroppa, welche zu folgenden Resultaten gelangten:

1) Harn mit Phosphor vergifteter Personen, auf niederer Temperatur erhalten, so dass Fäulniss nicht eintritt, entwickelt Phos-

---

1) Nach einem Separatabdrucke mitgetheilt von Professor Husemann in Göttingen.

phorwasserstoff oder ein anderes flüchtiges phosphorhaltiges Product, welches Silbernitratpapier zu bräunen im Stande ist.

2) Beim Erwärmen desselben auf dem Wasserbade und in einer Wasserstoffatmosphäre resultirt ein phosphorhaltiges Destillat.

3) Der Harn verhält sich ausserdem bei einer auf die niederen Oxydationsstufen des Phosphors gerichteten Untersuchung so, als ob diese in Wirklichkeit darin existirten.

Bekanntlich existirt auch eine ältere Angabe von Vauquelin, wonach sein Harn im Dunkeln phosphorescirte, als er sich Phosphordämpfen ausgesetzt hatte. Bouis berichtet, dass bei Phosphorvergiftung mitunter ein starker Gehalt an Eiweiss und an Phosphaten vorkam und dass, wenn der Harn mit dem Katheter entnommen wurde, ein Leuchten im Mitscherlich'schen Apparate beobachtet werden kann.

Alle diese Facta sprechen offenbar dafür, dass der Gerichtschemiker in dem Harn mit Phosphor Vergifteter ein Material besitzt, welches zur Constatirung des Thatbestandes von einer gewissen Bedeutung ist und dass die chemische Untersuchung desselben nicht unterlassen werden darf.

Neuerdings bot sich mir die Gelegenheit aufs Neue, die Untersuchung über den Harn bei Phosphorvergiftung zu vervollständigen, indem mir durch Professor Brugnoli der Urin eines in das hiesige Ospedale Maggiore aufgenommenen, an Phosphorismus acutus leidenden Kranken zur Verfügung gestellt wurde. Da eine relativ grosse Menge zu Gebote stand, nahm ich mir vor, mich nicht bloss mit einer weiteren Bestätigung der früheren Thatsachen zu begnügen, sondern dabei auch einen geeigneten Process zu studiren, mittelst dessen es zu erkennen möglich war, in welchem Zustande der Phosphor im Harn existirte, und den Gang auszumitteln, welchen der Gerichtschemiker zu verfolgen hat, um mit Gewissheit behaupten zu können, dass ein gegebener Harn phosphorhaltig war. Die Resultate, welche ich dabei erhielt, wurden von grösserer Wichtigkeit, als ich voraussetzen konnte, indem sie zur Aufklärung der Art und Weise, in welcher ein Theil des eingeführten Phosphors im Organismus wirkt, beitragen können und eine Stütze für einige schon früher von mir ausgesprochene Ansichten über die Zweckmässigkeit, behufs der Diagnose gewisser Krankheiten eingehendere Harnanalysen als bisher zu machen, gewähren.

Die Vergiftung betraf einen 31jährigen Mann, der in Folge psychischer Erregungen Abends 7 Uhr ein Glas voll Wasser und Essig, in welchem der Inhalt von vier Zündholzschachteln vom Preise eines Soldo macerirt war, trank und 4 Stunden darauf sehr aufgeregt wurde, gegen Mitternacht Schmerzen im Epigastrium und Abdomen und 2 Stunden später Erbrechen bekam, das sich bis 6 Uhr Morgens häufig wiederholte. Die Aufnahme in das Hospital erfolgte erst um 6 Uhr Abends, fast 24 Stunden nach Einführung des Gifts. Der Kranke erhielt am folgenden Tage ein Purgans und eine Potio magnesica, später Oleum Terebinthinae. Der erste Harn wurde in der Nacht nach der Aufnahme ins Hospital aufgefangen, zwei andere Proben stammten aus der folgenden und nächstfolgenden Nacht. Der Fall verlief günstig, so dass der Patient in drei Wochen auf dem Wege der Besserung sich befand.

#### Harn des ersten Tages.

Derselbe war von gewöhnlicher, etwas dunkler Farbe und ohne merklichen und besonderen Geruch, reagirte sauer und trübte sich ein wenig beim Erwärmen. In ein Proberöhrchen gegossen, bräunte sich ein darüber aufgehängter Streifen mit Silbernitrat getränkten Papiers in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Die Gesamtmenge betrug 240 C.C., von denen 30 zu der angegebenen Voruntersuchung verwandt wurden. Die Untersuchung des Rests wurde sofort, um Zersetzung zu verhüten, begonnen und dabei in folgender Weise verfahren.

Behandlung des Harns mit Bariumhydrat und Alkohol. Ich setzte dem Harn so viel Bariumhydrat hinzu, dass die Reaction dauernd alkalisch wurde, wonach sich nur ein höchst unbedeutender Ammoniakgeruch entwickelte, und übergoss dann mit soviel absolutem Alkohol (2 Volumen), bis kein Niederschlag mehr stattfand, worauf ich die Mischung stehen liess. Ich brachte dann in den Hals des Recipienten einen Streifen Bleiacetatpapier und einen zweiten mit Silbernitrat getränkten. Am folgenden Morgen war das Bleipapier unverändert, während das Silberpapier gebräunt erschien, jedoch nur im geringen Maasse. Nachdem ich das letztere mit Königswasser zerstört, den Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, die Säure mit ein wenig Wasser verdünnt und vom Chlorsilber decanthirt hatte, dampfte ich abermals ein und behandelte mit heisser Salpetersäure behufs Zerstörung aller



organischer Substanzen. Mittelst der Molybdänreaction konnte ein deutlicher Beweis für Phosphorsäure nicht erhalten werden.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde vom Barytniederschlag abfiltrirt und der Niederschlag nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol auf die Anwesenheit der niederen Oxydationsstufen des Phosphors in folgender Weise geprüft:

Prüfung des Niederschlags auf niedrigere Säuren des Phosphors. Ich nahm Zink und verdünnte Schwefelsäure, beide von bekannter Reinheit, brachte diese in eine Wulf'sche Flasche und leitete das sich entwickelnde Gas zunächst zur Reinigung durch ein wenig Wasser, dann in eine Silbernitratlösung. Nach Zusatz des im Wasser vertheilten Barytniederschlags entstand viel Schaum, weshalb der Process nur langsam vorschritt. Nach zweitägiger Dauer desselben fanden sich in der Silbernitratlösung sparsame schwarze Flecken. Nachdem ich Chlorwasserstoffsäure dem Silbernitrat hinzugesetzt und bis zum Verschwinden der schwarzen Flocken erwärmt hatte, decanthirte ich die klare Flüssigkeit, dampfte nach Zusatz von 2 oder 3 Chlornatriumkrystallen zur Trockne ab, löste den geringen Rückstand in Salpetersäure und erhielt nun mit dem Molybdänreagens den bekannten citronengelben Niederschlag, den dasselbe mit Phosphorsäure giebt.

Hieraus erhellt, dass mit dem Baryt sich eine phosphorhaltige Substanz abgeschieden hatte, welche die Fähigkeit besass, Phosphor an nascirenden Wasserstoff abzugeben, wie das bei den unteren Säurestufen des Phosphors der Fall ist. Die schwache Molybdänsäurereaction beweist, dass die Menge des in diese Oxydationsstufen übergeführten Phosphors nur gering war.

Destillation der alkoholischen Lösung. Die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde in eine Retorte gethan, in deren Tubulus ein in eine Silbernitratlösung enthaltendes Glas tauchendes Glasrohr befestigt war. Die Destillation geschah unter einem Kohlensäurestrom. Es entstanden dabei in dem Silbernitrat schwarze Flocken in nur geringer Menge.

Um zu erfahren, ob die Bildung derselben von Phosphorgas oder von Schwefelwasserstoff herrühre, fügte ich soviel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass alles Silber gefällt wurde, erwärmte, nahm wieder mit etwas verdünnter und heisser Salpetersäure zweimal auf, decanthirte die klaren Flüssigkeiten, setzte einige Körn-

chen Chlornatrium<sup>1</sup> hinzu, verdampfte zur Trockne, löste den Rückstand wieder in Salpetersäure auf und setzte das Molybdänsäurereagens zu. Es gab die Reaction der Phosphorsäure, wodurch es klar wurde, dass der Dampf oder das durch den Kohlensäurestrom während der Destillation fortgeführte Gas entweder Phosphor oder Phosphorwasserstoff oder eine flüchtige Phosphorverbindung enthält, welche Silbernitrat zu reduciren vermag.

Die Destillation des Alkohols wurde im Marienbade fortgesetzt, bis fast der ganze Alkohol in die Vorlage übergegangen war. Die in der Vorlage gesammelte Partie war vollkommen farblos und reagirte schwach alkalisch, während die in der Retorte gebliebene wässrige Portion sauer geworden war. Letztere prüfte ich mit alkoholischen Lösungen von Silbernitrat und Quecksilberbijdodid. In der Silbernitratlösung entstand absolut keine Bräunung, ebensowenig Gelbfärbung mit dem Quecksilberbijdodid, während in der letztgenannten Lösung nach einiger Zeit eine immer mehr zunehmende citronengelbe Trübung auftrat. Das Fehlen der Silbernitratreaction schliesst das Vorhandensein von Phosphor als solchem oder in Form von Phosphorwasserstoff aus, da nach meinen früheren Erfahrungen eine alkoholische Lösung von Phosphor bis  $\frac{1}{1000}$  Mg. ausreicht, sofortige Bräunung des Silbernitrats und den Absatz eines deutlichen Präcipitats im Laufe mehrerer Stunden zu bewirken, während mit Quecksilberbijdodid bei denselben minimalen Verhältnissen schwache Gelbfärbung in 10 — 15 Min. entsteht, ohne dass die Flüssigkeit sich trübt.

Nachdem so die Abwesenheit von freiem Phosphor oder Phosphorwasserstoff erwiesen war, blieb noch zu untersuchen, ob der Alkohol den Phosphor in einem von den beiden genannten Zuständen verschiedenen Status oder sonst eine bemerkenswerthe Substanz enthalte.

Weitere Destillation des Alkohols nach zuvorigem Ansäuern. Zu den alkalisch reagirenden Destillaten fügte ich Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und destillirte aufs Neue auf dem Marienbade im Kohlensäurestrom.

---

1) Das Chlornatrium ist durchaus nöthig, da es die Phosphorsäure verhindert, sich durch Verflüchtigung zu verlieren, wenn man zur schliesslichen Zerstörung des Kohlenrückstandes calciniren muss; die Phosphorsäure bleibt dann als phosphorsaures Natrium fixirt.

Die in der Retorte gebliebene wässrige Flüssigkeit erschien farblos und kaum getrübt und zeigte stark saure Reaction. Von dem Betrage (30 C. C.) nahm ich den sechsten Theil und oxydirte mit Salpetersäure unter Zusatz von 2 — 3 Chlornatriumkryställchen. Nach völliger Zerstörung der organischen Materie mittelst Salpetersäure und Glühen wurde der höchst unbedeutende Rückstand in Salzsäure gelöst und mit dem Molybdänreagens auf Phosphorsäure geprüft, deren Gegenwart auch durch Gelbfärbung und das gewöhnliche gelbe Präcipitat nachgewiesen wurde. Die Anwesenheit von Phosphor in dem betreffenden Untersuchungsmaterial ist hierdurch dargethan.

Die anderen  $\frac{5}{6}$  derselben Flüssigkeit wurden mit Barytwasser bis zur deutlichen Alkalescenz versetzt und mit Aether geschüttelt, welchen ich mit schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser behandelte. Nach Verdunsten hinterblieb ein trüber Rückstand, der mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure, mit Tannin und mit Platinchlorid Niederschläge gab, mit letzterem blassgelbe octaëdrische Krystalle, welche denen von Chlorplatinammonium glichen. Wenn die hieraus sich ergebende Annahme, dass Ammoniak vorhanden sei, auch durch das Nessler'sche Reagens bestätigt wurde, so deutete der mit Tannin und mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag doch auf das Vorhandensein einer anderen Base. Bei spontaner Verdunstung gab die chlorwasserstoffsäure Verbindung die dendritische Form des Ammoniaksalzes. Bei Behandlung mit Salpetersäure und etwas Chlornatrium in der angegebenen Weise verrieth sich nicht die mindeste Spur von Phosphor. Es ergab sich somit, dass die phosphorhaltige Materie nicht vom Aether aufgenommen, sondern in der mit Aether erschöpften Flüssigkeit zu suchen sei.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass die Alkalinität dieser Flüssigkeit nicht von Baryt herrühre, filtrirte ich und behandelte den fünften Theil des Filtrats mit Salpetersäure und einem Kochsalzkrystalle. Nach völligem Verjagen der Salpetersäure blieb viel schwer oxydierbare, kohlenstoffhaltige Substanz zurück, welche durch Glühen zerstört wurde. Mit dem wieder in Salpetersäure aufgelösten Rückstande erhielt ich die Phosphorsäurereaction.

Die übrigen  $\frac{4}{6}$  wurden mit Salzsäure neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit mit Natriumhydrat im Vacuum getrocknet. Es hinterblieb eine weisse Salzmasse in grossen zugespitzten Tafeln, die mit absolutem Alkohol behandelt ein die geringere Menge bilden-

des löslichen und ein den Haupttheil der Masse ausmachendes unlösliches Salz lieferte. Nach Filtriren des Alkohols gaben zwei C. C. desselben, auf einem Uhrglase verdunstet, ein schönes weisses, durchsichtiges krystallinisches Salz, das in wässriger Lösung mit Tannin unmittelbar eine weisse Fällung und mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure sofort einen kermesrothen, nicht krystallisirenden Niederschlag gab, mit Quecksilberchlorid sich trübte, dagegen mit Goldchlorid und Platinchlorid keine Fällung erzeugte. Die übrige Portion bei 40° verdunstet, lieferte ein weisses Salz, welches von einem gelblichen Hofe umgeben war, offenbar in Folge eingetretener Decomposition, da sich die ganze Masse nicht wieder in Alkohol löste. Nach abermaligem Verdunsten der zweiten alkoholischen Lösung und Wiederaufnahme des Rückstandes in Wasser trat mit Gerbsäure nur eine Trübung, mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ein weit weniger reichlicher Niederschlag ein, während mit Platinchlorid alsbald ein reichlicher blassgelber Niederschlag erfolgte. Goldchlorid und Quecksilberchlorid brachten weder Trübung noch Niederschlag hervor. Es war somit beim Verdunsten in höherer Temperatur Zersetzung in Ammoniak eingetreten.

Den ganzen Rest behandelte ich in der wiederholt angegebenen Weise zum Nachweise des Phosphors, und zwar mit positivem Resultat.

Die nicht vom Alkohol aufgelöste Salzportion wurde von Tannin und Jod-Jodwasserstoffsäure nicht gefällt, wohl aber vom Platinchlorid und von Nessler's Reagens. Phosphor war nicht vorhanden.

Der Harnrückstand in der Retorte nach Abdestilliren des Alkohols, mit welchem der Urin anfänglich gefällt war, welcher nun der Untersuchung unterworfen wurde, war von dunkelgelber Farbe und saurer Reaction. Mit Baryt alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt, welches dadurch stark alkalisch wurde und ausserdem schwach opalisirte, was, wie ich mich überzeugte, nicht von aufgenommenem Baryt herrührte, hinterliess er nach Abdestilliren des Chloroforms einen gelbbraunen Rückstand, von welchem der geringere Theil sich farblos in Wasser auflöste, während der grössere Theil nur in Alkohol löslich war und das Verhalten eines Harzes zeigte.

Die wässrige Lösung war bitter, bläute geröthetes Lackmuspapier kaum, gab mit Tannin und jodhaltiger Jodwasserstoffsäure

nicht krystallinische Niederschläge, mit Platinchlorid keine Fällung, mit Chlorgold eine Trübung, die in Kurzem zu Metall reducirt wurde und trübte sich mit Quecksilberchlorid. Die geringe Menge dieser Substanz verhinderte eine genaue Untersuchung, doch wurde ein Stoff dieser Art auch in einem nichtphosphor- aber eiweisshaltigen Harn nach Behandlung mit Baryt und Chloroform constatirt.

Das abdestillirte alkalisch reagirende Chloroform schüttelte ich mit etwas, mit Salzsäure angesäuertem Wasser bis zur Neutralisation und liess es bei niederer Temperatur verdunsten. Bei einem gewissen Concentrationsgrade entwickelte sich Geruch nach Coniin. Ueber Natriumhydrat unter einer Glasglocke getrocknet, hinterblieb eine weisse, krystallinische Masse, welche beim Herausnehmen aus der Glocke einen schwachen Coniingeruch, der sich beim Stehen an der Luft verlor, aushauchte. Die Krystalle hatten prismatische Form. Nach Wiederauflösen des Hydrochlorids in Wasser prüfte ich ein wenig mit Alkali, wobei ein sehr schwacher Geruch nach Trimethylamin auf kurze Zeit sich bemerklich machte, auf welche kein anderer Geruch folgte. Dieselbe Lösung trübte sich mit Gerbsäure kaum und nur nach und nach, gab mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure einen gelbrothen Niederschlag, der später in braunen Täfelchen krystallisirte, und erzeugte mit Platinchlorid ein krystallinisches Sediment, mit Chlorgold Trübung, ohne spätere Reduction, mit Quecksilberbichlorid keine Trübung, mit Wismuthkaliumjodid hellgelbe Fällung. Der krystallinische Niederschlag mit Platinchlorid zeigte Form und Farbe des Platinsalmiaks, daneben auch einzelne dickere und mehr intensiv gelb gefärbte Krystalle, wie sie das Platin-Trimethylaminchlorid zu haben pflegt. Mit Phosphormolybdänsäure wurde kein Niederschlag erhalten, doch wurde der Tropfen beim Concentriren undurchsichtig und hinterliess einen weissen, in Wasser nicht wieder löslichen Rückstand. Palladiumnitrat gab weder Trübung noch Fällung. Die Prüfung des fraglichen Alkaloïds auf Phosphorgehalt ergab negatives Resultat.

Schliesslich wurde die mit Chloroform erschöpfte wässrige Flüssigkeit der Einwirkung des Zinks und der Schwefelsäure unterworfen und das sich entwickelnde Gas in Silbernitratlösung geleitet, in welcher es einen reichlichen schwarzen Niederschlag erzeugte. Bei Untersuchung des Filtrats und des Niederschlages auf Phosphor wurde ein negatives Resultat erhalten.

## Harn der beiden folgenden Tage.

Der Harn des zweiten Tages war etwas mehr gefärbt, von saurer Reaction und schwachem aromatischem Geruche. Ein darüber aufgehängtes, mit Silbersalpeter getränktes Papier zeigte nach 16 Std. keine Reduction in Braun, nur ein kaum wahrnehmbares Grau. Der Harn trübte sich beim Erwärmen; die Trübung wurde bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure stärker und die Farbe dunkler, während gleichzeitig ein deutlicher Harzgeruch als Folge der bereits eingeleiteten Terpenthinölcur sich zu erkennen gab. Weisse Flocken mit einigen braunen Partikelchen, etwa ein Drittel des Volumens ausmachend, setzten sich nieder. Die Gegenwart von Eiweiss in, wenn nicht beträchtlicher, so doch in nennenswerther Menge, war somit sicher gestellt.

Der Harn des dritten Tages war dunkler als der des vorhergehenden, sauer und von etwas aromatischem Geruche. Beim Erwärmen trübte er sich schwach; bei Zusatz von Salpetersäure wurde er unter Entwicklung eines myrrheähnlichen Geruchs dunterswarz und setzte mit der Zeit einen weniger als  $\frac{1}{10}$  des Gesamtvolums ausmachenden pulverigen, schwarzen Bodensatz ab.

Bei der geringen Quantität (150 C.C. von jedem Harn) wurde die Untersuchung beider gemeinsam vorgenommen.

Nach Sättigung mit Barythydrat fällte ich mit Alkohol. Das mit Alkohol ausgewaschene und mit nascirendem Wasserstoff behandelte Barytpräcipitat gab in Silbernitratlösung schwarze Flocken und gelang darin der Nachweis des Phosphors. Die alkalische Flüssigkeit, aus der das Präcipitat entfernt war, wurde destillirt bis zur Verjagung des gesammten Alkohols. Auch diesmal reagirte das Destillat schwach alkalisch und der wässrige Rückstand in der Retorte sauer. Ich machte den Alkohol mit Salzsäure schwach sauer und destillirte aufs Neue im Kohlensäurestrom, bis aller Alkohol wieder erhalten war, wobei ich das Gas in Silbernitratlösung leitete. Bei der Untersuchung des Silbernitrats und der darin gebildeten braunen Flocken auf die Anwesenheit von Phosphor wurde positives Resultat erhalten.

Dieses Mal wollte ich auch untersuchen, ob der rückdestillirte Alkohol eine Phosphorverbindung enthielte. Ich nahm die Hälfte desselben, liess Chlorgas an einem dunkeln Orte, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt, hindurchstreichen, verdunstete im Marienbade

unter Zusatz von 2—3 Kochsalzkörnchen und oxydirte den Rückstand mit Salpetersäure. Auch hier wurde Phosphor gefunden.

Die in der Retorte zurückgebliebene saure und aromatisch riechende Flüssigkeit hinterliess nach Verdunsten bei mässiger Wärme eine weisse Salzmasse, umgeben von einem gelbbraunlichen Kreise eines nicht wieder in Wasser löslichen Stoffes. Dieselbe entwickelte starken Geruch nach Ammoniak, mit Geruch nach faulen Fischen gemengt. Ich stellte sie unter eine Glasglocke mit Natronhydrat in Stücken, um ihr die Feuchtigkeit und die überschüssige Salzsäure zu entziehen, und verrieb dann mit absolutem Alkohol, wobei das Ammoniaksalz ungelöst blieb.

Nach Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Aether zu der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit setzte sich neben Salmiak ein Salz einer anderen flüchtigen Base ab, die bei Behandeln mit kaustischem Kali deutlich ammoniakalischen und Fischgeruch entwickelte. Die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit färbte sich gelblich. Bei mässiger Temperatur verdunstet, hinterliess sie eine weisse Salzmasse, die sich vollständig in Wasser löste, während die vorhandenen Häutchen färbender Materie nicht löslich darin waren.

Die wässrige Flüssigkeit, welche stark eingeeengt mit Kalilauge den Geruch nach Ammoniak und faulen Fischen entwickelte, gab folgende Reactionen: Mit Tannin trat zunehmende Trübung, keine Fällung; mit Goldchlorid Trübung und später Abscheidung von blassgelben Flocken, die sich hernach zu metallischem Golde reducirten, ein. Gegen Platinchlorid verhielt sie sich wie sehr verdünnte Salmiaklösung. Wurde in einem Tropfen jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ein wenig von der festen Substanz gelöst, so entstand ein brauner Niederschlag, der unter dem Mikroskope dünne, braune, zu 2 oder 3 vereinigte oder sternförmig gruppirte Täfelchen bildete; nach anderthalb Stunden waren die Krystalle verschwunden und an ihre Stelle andere grössere rhombische Tafeln getreten, welche nach  $\frac{1}{2}$  Stunde ebenfalls verschwanden und sich in farnkrautähnliche Blätter verwandelten, die später zu Grunde gingen.

Die angegebenen Charaktere kommen weder dem Methylamin noch dem Propylamin zu, mit dem der Körper die Reactionen mit Tannin, Goldchlorid und Kaliumwismuthjodid theilt.

Um zu untersuchen, ob es sich um eine phosphorhaltige flüchtige Base handle, oxydirte ich mit Salpetersäure und etwas

Chlornatrium einen Theil der Substanz und erhielt mit dem Molybdänsäure-Reagens einen verhältnissmässig reichlichen citronengelben Niederschlag. Das durch den absoluten Alkohol ausgeschiedene Chlorammonium war dagegen nicht phosphorhaltig.

Die in der Retorte bei der ersten Destillation des Alkohols zurückgebliebene wässrige Partie wurde mit Bariumhydrat alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Nach Trennung des Chloroforms entfernte ich daraus mittelst einiger C. C. Wasser und 3 Tropfen Salzsäure alle darin enthaltene basische Substanz. Nach spontaner Verdunstung eines Theiles der Säure hinterblieb eine farblose und krystallinische Salzverbindung, welche die folgenden Reactionen gab:

Mit Gerbsäure trat unmittelbar weisse Fällung ein. Durch jodhaltige Jodwasserstoffsäure bildete sich ein kermesrother Niederschlag, der unter dem Mikroskope anfangs braune Tröpfchen bildete, von denen einige nach 2 Std. Tendenz, in rhombische Tafeln zu krystallisiren, zeigten, und an deren Stelle am folgenden Tage gelbe bis bräunliche Krystalle getreten waren. In einigen Tropfen wurde eine Zuspitzung der Krystalle beobachtet. Platinchlorid hatte anfangs keine Wirkung; nach einer gewissen Zeit aber setzten sich einige Platinsalmiak-Octaëder ab, dann andere grössere, nierenförmige, intensiv goldgelbe Krystalle, in Begleitung von einzelnen fast farblosen, langen und zugespitzten Tafeln. Goldchlorid gab augenblickliche leichte Trübung, die später zunahm; an den folgenden Tagen reducirte sich ein Theil des Goldes. Quecksilberchlorid erzeugte erst nach einer Stunde eine nicht zunehmende Trübung. Kaliumwismuthjodid gab sofort ein hellgelbes Präcipitat, welches später mennigroth wurde. Phosphormolybdänsäure erzeugte unmittelbare weisse Fällung.

Das chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirte in eigenthümlichen Formen und war etwas zerfliesslich. Mit Salpetersäure behandelt und geglüht gab es in salpetersaurer Lösung die Molybdänreaction unter Bildung eines relativ reichlichen citronengelben Niederschlages. Es handelte sich somit um eine phosphorhaltige Base.

### Ergebnisse und Betrachtungen.

Die Resultate dieser Untersuchungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:



a) Für den ersten Harn, der in der nächsten Zeit nach der Vergiftung gelassen wurde.

1) Dass derselbe ein Gas oder einen Dampf entwickelte, der Silbersalpeterpapier bräunte, Bleiacetatpapier dagegen nicht färbte;

2) dass er eine unbedeutende Menge Eiweiss enthielt;

3) dass darin eine der niederen Säuren des Phosphors oder wenigstens eine Verbindung enthalten war, die, von Baryt in spirituöser Lösung fällbar, mit nascirendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff zu bilden vermag;

4) dass derselbe ein höchst flüchtiges phosphorhaltiges Product, Ammoniak und ausserdem zwei flüchtige Basen, von denen die eine phosphorhaltig war, lieferte, welche Substanzen mit dem Alkohol übergingen, als die alkoholische Flüssigkeit, mit dem der Harn behandelt war, destillirt wurde;

5) dass derselbe auch zwei andere organische Basen lieferte, eine fixe und eine flüchtige, welche mit Hülfe von Chloroform aus dem wässrigen und sauren Rückstande der zweiten Destillation des Alkohols extrahirbar waren;

6) dass derselbe neben dieser flüchtigen Base noch ein Product in höchst geringer Menge lieferte, das den Geruch des Coïnins besass, ausserdem noch etwas Trimethylamin und

7) dass die erwähnte flüchtige Base keinen Phosphor enthielt.

b) Für den Urin des zweiten Tages, nach begonnener Terpenthinöleur:

1) Dass derselbe kein Gas oder Dampf entwickelte, durch welches Silbersalpeterpapier gebräunt wurde und

2) dass er Eiweiss in deutlicher Menge neben den Producten des Terpenthinöls enthielt.

c) Für den Harn des dritten Tages:

1) Dass in Uebereinstimmung mit dem Harn des zweiten Tages Exhalation eines Silbernitratpapier bräunenden Gases oder Dampfes nicht stattfand und

2) dass derselbe nur Spuren von Eiweiss, dagegen reichlich Gallenfarbstoff und Umwandlungsproducte des Terpenthinöls enthielt.

d) Für die vereinigten Harne des zweiten und dritten Tages:

1) Dass mit Baryt und Alkohol ein Präcipitat entstand, aus welchem mit nascirendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff sich entwickelte;

2) dass dieselben bei der Destillation des Alkohols Ammoniak in reichlicher Menge, eine flüchtige und phosphorhaltige Base und ein anderes, ebenfalls flüchtiges und phosphorhaltiges Product lieferten und

3) dass mittelst Chloroform eine besondere, stark phosphorhaltige Base erhalten wurde, welche von der auf gleiche Weise gewonnenen Base aus dem Harn des ersten Tages dargestellt wurde, verschieden war.

In toxicologischer Beziehung ergibt sich somit eine neue Bestätigung für die Thatsache, dass bei der Phosphorvergiftung behufs deren Constatirung die Harnuntersuchung kostbare Daten liefert und mitunter sogar das einzige Mittel darstellen kann, in Fällen, wo Genesung folgt, die Ableitung der Erkrankung von der Einführung von Phosphor zu erweisen oder zu widerlegen.

Der Fall spricht auch für die Verwendung des Terpenthinöls als Antidot bei Phosphorismus. Die Harnanalyse zeigt, dass nach wiederholter Darreichung von Terpenthinöl der Eiweissgehalt des Harns sich verlor und gewisse consecutive Producte eine Veränderung erfuhren.

Aus den gefundenen Producten erhellt mit Sicherheit, dass ein Theil des Phosphors, indem er sich oxydirt, abgesehen von der durch andere nachgewiesenen Vermehrung der Phosphate, sich auch in eine der niederen Säurestufen des Elements verwandelt, während ein anderer Theil die Albuminate und sonstigen unmittelbaren thierischen Grundstoffe angreift und daraus phosphorhaltige Verbindungen erzeugt.

In der Anfangsperiode vor Einleitung der Cur ist zu bemerken, dass unter den flüchtigen und basischen Stoffen einer den Geruch des Coniins besass, welches auch unter den Producten der cadaverösen Zersetzung und der Decomposition des Eiweisses bei niedriger Temperatur sich findet. Wenn nach Einleitung der Cur das Eiweiss in Kurzem verschwindet, so ist dies nicht in gleicher Weise mit den Decompositionsproducten der Fall, welche übrigens von den in früherer Zeit erhaltenen abweichen und in ihrem Phosphorgehalte die ersten übertreffen können. Die Frage, in wie weit dabei die antidotische Cur influirt, bedarf eines beson-

deren Studiums. Möglich ist es aber auch, dass die phosphorhaltigen Basen, sowohl die primären als die secundären, vorher in einem Eingeweide aufgespeichert waren, sei es in der Leber oder in einem anderen, von wo sie erst nach und nach eliminiert werden.

Sehr bedeutendes Interesse scheinen diese Untersuchungen auch für den practischen Arzt zu haben, da, wo es sich darum handelt, jene vom Phosphorismus acutus klinisch nicht zu trennende Affection zu diagnosticiren, welche als Icterus gravis oder hemorrhagicus bezeichnet wird und mit welcher sich in Italien besonders Professor Brugnoli beschäftigte. Da das bei derselben constatirte Vorkommen von Leucin und Tyrosin auch bei acuter Phosphorvergiftung beobachtet wurde, ist die Existenz der flüchtigen phosphorhaltigen Verbindungen und namentlich die der phosphorhaltigen Basen besonders ins Auge zu fassen. Allerdings ist a priori das Vorkommen letzterer im Urin bei Icterus gravis nicht auszuschliessen, weil bei einer hochgradigen Zersetzung der Eiweissstoffe, wie sie bei jener Affection anzunehmen ist, in Analogie mit meinen Untersuchungen über die Zersetzungen des Eiweiss sich aus demselben nicht allein schwefelhaltige, sondern auch phosphorhaltige Verbindungen bilden, die Möglichkeit der Entstehung letzterer im Organismus und der Elimination derselben durch die Nieren gegeben ist.

Durch Professor Brugnoli erhielt ich ein Liter Harn von einem an Icterus gravis Leidenden zu chemischer Untersuchung. Dieser Urin war von schön goldgelber Farbe, saurer Reaction und eiweissfrei. Ich behandelte ihn mit Barythydrat und absolutem Alkohol, trennte das Präcipitat und destillirte die alkoholische Flüssigkeit im Kohlensäurestrom, den ich schliesslich in Silbernitratlösungen leitete. Während der Destillation begann das Silbersalz sich zu bräunen und setzte schwarze Flocken ab, welche Sulphür oder eine Phosphorverbindung sein konnten. Indem ich diese in der oben beschriebenen Weise untersuchte, überzeugte ich mich, dass Phosphor auch nicht einmal spurenweise vorhanden war.

Der destillirte Alkohol war alkalisch, ebenso auch der wässrige Harnrückstand in der Retorte. Ich neutralisirte den Alkohol mit Salzsäure und destillirte aufs Neue; nach Abdampfen des wässrigen Rückstandes, welcher schwach sauer reagirte, hinterblieb ein Salz, welches ausschliesslich aus Salmiak bestand.

Die bei der ersten Destillation des Alkohols in der Retorte verbliebene wässrige Harnportion machte ich mit Barytwasser stärker alkalisch und schüttelte mit Chloroform, welches durch Aufnahme einer gewissen Menge Gallenfarbstoff sich gelblich färbte. Ich trennte die Basen mittelst schwach mit Salzsäure angesäuerten Wassers, das sich ebenfalls, jedoch nur leicht, gelblich färbte. Um die Basen in reinem Zustande zu erhalten, machte ich mit Baryt alkalisch und theilte in zwei Portionen, von denen ich die eine mit Aether, die andere mit Chloroform schüttelte. Nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und spontanem Verdunsten, bekam ich zwei äusserst schwache Rückstände, welche beide eine basische Substanz enthielten, über deren nähere Natur (vielleicht stammten sie von einem eingeführten Arzneimittel) ich wegen der geringen Menge eingehendere Untersuchungen nicht anstellen konnte. Nur so viel vermochte ich mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass in derselben Phosphor nicht vorhanden war. Es scheint somit, dass in der That die Urinuntersuchung ein Mittel zur Differentialdiagnose des Icterus gravis und der acuten Phosphorvergiftung abgeben kann.

Ich will noch bemerken, dass für eine methodische Studie des Harns mit Phosphor vergifteter Thiere, um die Gesamtmasse der basischen Derivate der Eiweissstoffe, soweit dies irgend thunlich, zu erhalten, der von mir befolgte Weg zweckmässig modificirt werden kann, indem man den Einfluss der Wärme vermeidet, durch welche die fraglichen Producte in deutlicher Weise verändert werden. Man kann einfach den Urin mit Baryt alkalisch machen, dann mit Aether und hierauf mit Chloroform, endlich mit absolutem Alkohol erschöpfen, den beiden ersten Lösungsmitteln mit etwas angesäuertem Wasser die darin aufgelösten Alkaloide entziehen und die wässrige und saure Lösung bis zur Trockne unter einer Glasglocke mit Beihülfe von Schwefelsäure und Kaliumhydrat abdunsten. Der Alkohol ist nach dem vorgeschriebenen Gange rückzudestilliren, schliesslich ist der Aether, das Chloroform und der Alkohol nach Entfernung der flüchtigen Basen durch Rückdestillation mit Chlor zu oxydiren, um zu erkennen, ob nicht in einer dieser Flüssigkeiten eine neutrale phosphorhaltige Verbindung existirt.

Sicher ist durch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse die angreifende Wirkung des Phosphors auf die Albuminate oder andere Principien des Organismus augenscheinlich, wie sie sich ja auch durch den Nachweis von Leucin und Tyrosin im Harn andeutet.

Der Phosphor hat bis zu einem gewissen Grade einen ähnlichen Effect wie die Fäulnisfermente, welche ebenfalls die Albuminate zersetzen, und das Auftreten fester und flüchtiger basischer Producte zu veranlassen. Das Aufsuchen derselben bei putriden Affectionen im Harn dürfte eine dankenswerthe Aufgabe darstellen. Jedenfalls verdient aber in solchen Fällen das im Urin befindliche Eiweiss ein genaueres Studium als ihm bisher zu Theil geworden ist, da nach meinen Untersuchungen Eiweiss durch Fäulniss hochgradig verändert sein kann, so zwar, dass dasselbe beträchtliche Verluste an schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen erlitten hat und verschiedene basische, saure und neutrale Körper sich daraus entwickelt haben, ohne dass die Coagulabilität desselben partiell verloren geht.

---

### **Erwiderung auf die Mittheilung des Herrn Kerner: Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide.**

Von O. Hesse in Feuerbach.

Vor zwei Jahren habe ich in diesem Journal eine Methode zur Prüfung des käuflichen Chininsulfats bekannt gegeben, welche an Genauigkeit und zugleich an Einfachheit die bis dahin bekannt gewordenen bezüglichlichen Methoden übertrifft und deshalb ihre Anwendung fort und fort an Boden gewinnt. Dass dieselbe den Beifall des Herrn Kerner nicht finden würde, darüber war ich, als ich diese Probe veröffentlichte, durchaus nicht im Zweifel, insbesondere als dadurch dessen Methode als mangelhaft erkannt wurde. Zwar hatte ich vordem dessen Probe wiederholt empfohlen und zuletzt noch angeführt, dass man mittelst derselben über 1 % Cinchonidinsulfat im Chininsalz nachweisen könne, allein dieser Widerspruch erklärt sich dadurch, dass ich bis dahin die Brauchbarkeit der Ammoniakprobe nicht am Chininsulfat selbst, sondern an Präparaten ermittelt hatte, welche durch Vermischen der betreffenden reinen Sulfate gewonnen worden waren. Es würde hieraus folgen, dass für derartige mechanische Gemische die fragliche Probe zulässig erscheint.

Allein das käufliche Chininsulfat, wie es direct aus den betreffenden Fabriken hervorgeht, enthält das Cinchonidinsulfat in einer andern Form, in welcher es für die Kerner'schen Probe mehr oder weniger unzugänglich ist. Hatte ich früher schon bemerkt, dass die genannte Probe in diesem Falle bequem gegen 6 % Cinchonidinsulfat übersehen lasse, so ist es mir inzwischen gelungen, im Handel Präparate aufzubringen, welche zwar die Kerner'sche Probe bestehen, allein dabei 9—13 % Cinchonidin enthalten. Anscheinend hängt die Menge des latent gewordenen Cinchonidinsulfats von der Fabrikationsmethode ab; ich betrachte es daher für sehr wahrscheinlich, dass es im Handel auch Chininsulfat geben wird, das die officinelle Probe besteht und dabei sogar wesentlich mehr als 13 % Cinchonidinsalz enthalten mag.

Meine Chininprobe lässt diese Schmutzgelei nicht zu. Sie gründet sich auf den Umstand, dass sich aus einer ätherischen Lösung, welche nur geringe Mengen Chinin enthält, die andern Chinaalkaloide, welche im Chininsulfat vorkommen können, rasch abscheiden, sobald davon gewisse Mengen vorhanden sind, wie ich seiner Zeit gezeigt habe.

Wie uns jetzt Herr Kerner versichert, so will derselbe früher die gleiche Beobachtung in Betreff der leichten Abscheidung der Chinaalkaloide aus Aether, welcher wenig Chinin gelöst enthält, bemerkt haben. Wenn derselbe aber von der Eigenschaft der fraglichen Aetherchininlösung keine Anwendung zur Prüfung des Chininsulfats selbst machte, so spricht diese Unterlassung nach meiner Ansicht nicht gegen die Brauchbarkeit meiner Probe, sondern nur dafür, dass Herr Kerner die so klar gezeichneten Reactionen zu einer handlichen Probe nicht zusammenfasste. Allerdings meint Herr Kerner, diese Art der Prüfung sei nicht practisch und zuverlässig und zwar aus folgenden vier Gründen, die ich wörtlich folgen lasse:

„1) Das bekanntlich zuweilen bei der Liebig'schen Probe vorkommende opodeldocartige Gelatiniren der Aetherschicht, welches eine zuverlässige Beobachtung etwaiger krystallinischer Ausscheidung illusorisch macht, ist zwar weniger häufig, wenn man mit Warmwasserauszügen von Chininsulfat, statt mit dem Präparate in Substanz operirt, ich habe jedoch diesen Missstand gleichwohl im letzteren Falle öfters beobachtet und gefunden, dass er zu Täuschungen führen kann.

2) Mischungen kleiner Mengen der häufiger vorkommenden Nebenalkaloide (Cinchonin etc.) mit Chinin lassen sich von Letzterem nur dann einiger-

maassen scharf trennen, wenn die Gemenge der reinen Alkaloïde zuvor bei höherer Temperatur von vorhandenem Hydratwasser befreit sind und man absoluten (alkohol- und wasserfreien) Aether in fractionirten kleinen Quantitäten anwendet.

3) Kann ich daher Hesse's Ansicht, dass zu seinem Verfahren sich jeder in den Apotheken vorkommende, gewöhnliche Aether eigne, nicht theilen, da bekanntlich von dem officinellen Aether bis zu 10 % in Wasser löslich sein darf, derselbe also sehr wechselnde Mengen Alkohol enthalten kann und, wie ich mich überzeugete, auch in der That hierin oft sehr differirt. Mit einem officinellen Aether von 10 % Alkoholgehalt muss daher das Resultat der Probe ein namhaft anderes sein, als mit einem solchen, der zufällig nur wenige Procente davon führt.

4) Ausser von Stärke und Reinheit des Aethers hängt das mehr oder minder gleichmässige Auskrystallisiren der Nebenalkaloïde aus der Aetherschicht auch noch von Wärme- und Druckverhältnissen ab. Bei Sommerwärme z. B. findet die Ausscheidung in viel geringerem Maasse und viel langsamer statt, als unter der Normaltemperatur von 15° C., besonders aber wird die Ausscheidung verzögert oder ganz aufgehoben, wenn das Reagensrohr (nach Hesse „Chininometer“) unmittelbar nach Anstellung der Probe zur Vermeidung der Verdunstung fest verschlossen wird und der Inhalt hiernach unter etwas erhöhtem Drucke steht.“

Was den ersten Einwand des Herrn Kerner betrifft, so bemerke ich dazu, dass ich gegenwärtig über 500 Prüfungen von Chininsulfat nach meiner Chininprobe ausgeführt habe, aber auch nicht ein einziges Mal die Ausscheidung von gelatinösen Chinin bemerken konnte. Der zur Anwendung gelangende Aether hatte ein spec. Gew. von 0,7203—0,7296, in der Regel 0,7203. Bisweilen enthält der Aether schweflige Säure und gewisse andere Substanzen, welche in den Aether bei Anwendung gewisser Rückstände fabrikatorisch hineinkommen. Ein solch' mangelhafter Aether, der nach privater Mittheilung hin und wieder auch in den Apotheken angetroffen wird, gelatinirt allerdings Chinin sehr leicht, kann aber unmöglich meine Probe beeinflussen, weil die Pharmacopöe denselben ausschliesst.

Der zweite Einwand des Herrn Kerner trifft nicht meine Probe, weil es sich bei derselben nicht um eine Trennung der einzelnen Alkaloïde handelt, sondern nur um die Nachweisung derselben, welche auch ganz vorzüglich gelingt.

In Bezug des dritten Einwandes gebe ich zu, dass wie oben angedeutet nicht jeder in den Officinen angetroffene Aether brauchbar zur Chininprobe ist, sondern nur solcher, welcher den Vorschriften der Pharmacopöe genügt. Ob nun derselbe 2

oder 10 % Alkohol enthält, ist für die Genauigkeit der Probe ganz bedeutungslos, weil der Aether beim Schütteln mit ammoniakalischem Wasser seinen Alkoholgehalt in der Hauptsache verliert, Wasser aufnimmt und daher in jedem Falle als wasserhaltiger Aether zur Wirkung gelangt. Bei Anwendung von 10 % alkoholhaltigem Aether ist die schliessliche Aetherschicht etwas geringer als bei Anwendung von 2 % igem Aether; dem entsprechend erfolgt die Ausscheidung wegen grösserer Uebersättigung etwas früher; allein die betreffende Zeitdifferenz ist so gering, dass ich nicht vermag, sie zu bestimmen. Diese Zeitfrage kommt übrigens bei solchem Chininsulfat, das wesentlich mehr als 3 % Cinchonidinsulfat<sup>1</sup> enthält, gar nicht in Betracht, weil in diesem Falle die Ausscheidung von Cinchonidin sofort stattfindet.

Was endlich den vierten Einwand anlangt, so ist es richtig, dass das Cinchonidin bei niederer Temperatur viel leichter aus Aether krystallisirt, als wie bei Sommerwärme. Die bezügliche Differenz ist aber sehr gering und ganz ohne Einfluss auf das Resultat, wenn die Grenzen eingehalten werden, innerhalb welchen die Temperatur in den Officinen sich bewegen soll.

Dass die Ausscheidung des Cinchonidins verzögert oder sogar aufgehoben werde, weil das Chininometer zur Vermeidung der Verdunstung von Aether verschlossen sei und sich nun in demselben Druck nachweisen lasse, muss ich bezweifeln; wenigstens habe ich bis jetzt das Ausbleiben oder die Verzögerung der betreffenden Ausscheidung noch nicht beobachten können. Anscheinend ist der bezügliche Einwand nur auf eine mangelhafte Beobachtung von Seite des Herrn Kerner zurückzuführen, die wohl dadurch herbeigeführt wurde, dass er anstatt des Chininometers ganz beliebige Probirgläser anwendete. Ich habe indess seiner Zeit ganz besonders angeführt, dass die Dimensionen des betreffenden Glas-cylinders, welcher zum Ausschütteln der Alkaloïde dient, nicht ohne Einfluss auf das Resultat seien, und daher die fraglichen Dimen-

---

1) Es muss hier angeführt werden, dass es sich bei Prüfung des originalen Chininsalzes auf Nebenalkaloïde fast ausschliesslich um das Cinchonidin handelt, da dessen Sulfat mit Chininsulfat zusammenkrystallisirt, was bei Conchinin- und Cinchoninsulfat nicht der Fall ist. Auch Homocinchonidinsulfat verhält sich zu Chininsulfat wie Cinchonidinsulfat; doch kommt das Homocinchonidin in so geringer Menge in den Fabrikenden vor, dass wir es bei unsern Betrachtungen vernachlässigen können.



sionen in Einklang mit meinen weiteren Angaben gebracht. Denn die Erfahrung hatte mir längst gelehrt, dass es beim Ausschütteln der basischen Lösung nicht gleichgültig ist, ob der Glaszylinder in einem Falle eng, im andern weit, gross oder klein sei, vorausgesetzt, dass eine kleine, aber genau bestimmte Menge Aether zum Ausschütteln gelangt. Indem also das zur Ausführung meiner Chininprobe dienende Glasgefäss ganz bestimmte Dimensionen haben muss, wenn diese Probe in allen Punkten zutreffen soll, glaube ich vollkommen im Recht gewesen zu sein, dieses Gefäss Chininometer zu nennen. Es ist daher die Behauptung des Herrn Kerner absurd, nach welcher der Begriff „Reagensrohr“ mit dem Begriffe „Chininometer“ durchaus zusammenfalle.

Ich hatte früher die Hoffnung, mittelst des Chininometers noch grössere als 3 % betragende Mengen Cinchonidinsulfat bestimmen zu können. Allein die weiteren Versuche ergaben gewisse zunehmende Unregelmässigkeiten in der Ausscheidung des Cinchonidins, je mehr der Gehalt an Cinchonidinsulfat anstieg. Diese Schwierigkeiten, welche sich dann der Beobachtung entgegenstellten, habe ich jetzt noch nicht überwinden können. Uebrigens habe ich die dahin abzielenden Versuche aus andern Gründen vorerst eingestellt..

Früher wurde von Dr. Paul das Cinchonidinsulfat im Chininsulfat in der Weise bestimmt, dass derselbe 5 g. Chininsalz erstmals in 150 C.C. kochendem Wasser löste und das beim Erkalten auskrystallisirte Salz wiederholt in 100 C.C. kochendem Wasser aufnahm, bis in der betreffenden Mutterlauge kein Cinchonidin mehr nachgewiesen werden konnte. Diese Art der Cinchonidinbestimmung giebt aber, wie Dr. Paul selbst hervorhebt, zu niedrige Zahlen. Beispielsweise fand ich nach diesem Verfahren bei einem käuflichen Chininsulfat, das nach meiner optischen Probe <sup>1</sup> 13,02 Proc. Cinchonidinsulfat enthielt, nur 10,4 Proc., also 2,6 Proc. zu wenig. Da man grosse Mengen Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln hat, so erklärt sich vollkommen diese Differenz. Diesem Uebelstand habe ich dadurch abgeholfen, dass ich die betreffenden Mutterlauge bei gelinder Temperatur verdunstete, auch etwas Salzsäure hinzufügte, um die Krystallisation zu verhindern, und die nun

---

1) Dieselbe wird demnächst in Zusammenhang mit Anderem in Liebig's Annalen publicirt werden.

ca. 10 C.C. betragende Lösung mit Ammoniak übersättigte und mit Aether ausschüttelte. Dabei wurden für das obige Sulfat 11,8 Proc. Cinchonidinsalz, also immer noch 1,2 Proc. zu wenig bestimmt. Da ich 2 g. Sulfat und zum Ausschütteln der Alkalöide 4 C.C. Aether anwendete und unter diesen Verhältnissen die Abscheidung von Cinchonidin erst dann erfolgt, wenn dessen Sulfat mehr als 1 % beträgt, so dürfte sich die obige Differenz von 1,2 Proc. leicht erklären lassen.

Bei den vielen in dieser Richtung ausgeführten Versuchen habe ich bemerkt, dass wenn man solches Chininsulfat, das meine Probe hält, einmal aus dem 30fachen Gewicht kochenden Wassers umkrystallisirt und dann die erhaltenen Krystalle, nachdem man dieselben auf einem Filter gesammelt hat, mit etwa 30—50 C.C. kaltem Wasser auswäscht, dann alles Cinchonidin aus dem Sulfat entfernt ist, vorausgesetzt, dass man von Letzterem nur 2 g. angewandte. Bei Chininsulfat, das hingegen erheblich mehr Cinchonidinsalz enthält, genügt in der Regel ein zweimaliges Auflösen in je dem 30fachen Gewicht kochendem Wasser, wobei jedoch stets die erhaltenen Krystalle zur Verdrängung der betreffenden Mutterlauge mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen werden müssen.

Herr Kerner findet dagegen, dass öfters ein 3 bis 6maliges Umkrystallisiren, sogar unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, nöthig ist, um das Sulfat ganz cinchonidinfrei zu erhalten. Angeblich liess ihm die Ammoniaktitrirung finden, dass minimale Mengen Cinchonidin dem Chininsulfat hartnäckig anhängen.

Das Austitriren mit Ammoniak hat nach meinen Beobachtungen aber den grossen Nachtheil, dass man auf solche Weise nicht erfährt, worin das gelöste Alkalöid besteht. War zudem die Chininlösung übersättigt, und das wird bisweilen sein, wenn man dieselbe in der Wärme erzielte und dann erkalten liess, so wird dann ein gewisses Mehr an Ammoniak gebraucht, welches natürlich irrtümlich auf Rechnung des Cinchonidins gesetzt wird.

Herr Kerner fand früher, dass für 5 C.C. bei 12—15° C. gesättigter Chininsulfatlösung 4,7 C.C. Salmiakgeist vom spec. Gew. = 0,92 nöthig seien, um das ausgeschiedene Alkalöid zu lösen. Diese Reactionsgrenze wurde von ihm der einfacheren Zahl wegen auf 5 C.C. hinausgeschoben. Diese Grenze soll noch heute richtig sein. Und doch findet derselbe jetzt, dass schon 2,6 C.C. bis 3,3 C.C. Salmiakgeist ausreichen, um das Chinin zu lösen.

Ich habe selbst in dieser Richtung verschiedene Versuche ausgeführt und gefunden, dass für 5 C.C. Lösung des reinen Chininsulfats ( $\frac{1}{700}$ ) bei  $24^{\circ}$  C. 3,9 — 4,0 C.C. Salmiakgeist von 0,92 spec. Gew. zur Auflösung erforderlich sind. Dieses Resultat scheint recht gut zu dem frühern des Herrn Kerner zu stimmen, differirt aber ganz bedeutend von dessen neuern bezüglichlichen Angaben.

Cinchonidinsulfatlösung ( $\frac{1}{700}$ ) erweist sich im Verhalten zu Salmiakgeist noch günstiger als Chininsulfatlösung, insofern 2 C.C. Salmiakgeist (0,92) bei  $24^{\circ}$  C. mit 5 C.C. Cinchonidinsulfatlösung eine vollkommen klare Auflösung geben. Allein diese Lösung trübt sich nach einigen Minuten, indem sich das Cinchonidin in schönen farblosen Krystallnadeln abscheidet. Bringt man sogleich 4 C.C. Salmiakgeist hinzu, so erfolgt die Krystallisation erst nach mehreren Stunden, während bei Anwendung von 5 C.C. Salmiakgeist die Lösung auf lange Zeit hinaus klar bleibt. Wendet man ein Gemisch von Chinin- und Cinchonidinsulfatlösung ( $\frac{1}{700}$ ) an, so bemerkt man deutlich, dass das Chinin die Ausscheidung des Cinchonidins etwas verzögert.

Andererseits findet man, dass wenn man zu 5 C.C. Cinchonidinsulfatlösung 1 C.C. Salmiakgeist bringt und nun einige Sekunden mit dem weitem Zufügen von Salmiakgeist zuwartet, dann bisweilen nicht 7 C.C. Salmiakgeist ausreichen, um das ausgeschiedene Alkaloid zu lösen. Diese Erscheinung beruht lediglich darauf, dass das frisch gefällte Alkaloid amorph ist, bald indess krystallinisch und dadurch schwerlöslich wird. Dieser Uebergang des Alkaloids aus der einen in die andere Form wird jedoch durch Chinin verzögert. Dies ist auch die Ursache, weshalb man bei Ausführung der officinellen Probe bisweilen eine klare ammoniakalische Lösung erhält, aus welcher sich nach kurzer Zeit weisse Krystallwarzen an den betreffenden Glaswänden ablagern, welche aus nichts anderem als wie aus Cinchonidin bestehen.

Als ich meine Chininprobe entwarf, geschah dies an Chininsulfat, welches den normalen Krystallwassergehalt von 15,3 Proc. besass. Sie trifft allenfalls noch zu, wenn der Krystallwassergehalt durch Verwitterung auf 10 Proc. zurückgegangen ist, dagegen nicht, wenn derselbe nur 4,6 — 5 Proc. beträgt. Für den letztern Fall muss entschieden ein anderer Maassstab zur Beurtheilung des Cinchonidinsulfatgehaltes angelegt werden. Daher

würde die Schlussfolgerung, welche früher Dr. Schacht aus seinen Versuchen No. I—IV. zog, nicht ganz richtig sein. Indess hat Schacht diesen Fehler später selbst verbessert, indem er auch die frischen unverwitterten Sulfate untersuchte, wobei derselbe fand, dass dieselben sogleich eine Abscheidung von körnigen Krystallen in der Aetherschicht gaben, also wenigstens 3 % Cinchonidinsulfat enthielten. Dass es auch unter diesen Sulfaten noch Unterschiede gab, wie Herr Kerner meint, stelle ich durchaus nicht in Abrede, da das Material, welches zur Darstellung des Chininsulfats dient, nicht immer gleich ist.

Ich habe oben angedeutet und werde an anderm Orte den Beweis dafür beibringen, dass die officinelle Chininprobe gewaltige Mengen Chinchonidinsulfat übersehen lässt. Da nun das Cinchonidinsulfat mit geringern Mengen Wasser krystallisirt, als das Chininsulfat, so darf es nicht überraschen, dass ersteres den Krystallwassergehalt des käuflichen Chininsulfats in Mitleidenschaft zieht. Chemisch reines Chininsulfat krystallisirt aus Wasser, wie ich mich durch specielle Versuche überzeugen konnte, stets mit 8 Mol. = 16,17 %  $\text{H}^2\text{O}$ . Je reiner ein käufliches Chininsulfat ist, um so mehr nähert sich dessen Krystallwassergehalt jener Zahl, vorausgesetzt, dass dasselbe völlig unverwittert ist. Allein es lässt sich fast gar nicht vermeiden, dass bei der Fabrikation von möglichst reinem Chininsulfat nicht auch geringe Verwitterung desselben statthat, die allerdings in den meisten Fällen dem unbewaffneten Auge entgeht. Dabei beträgt der Krystallwassergehalt etwa 15,3 Proc. Sinkt derselbe noch weiter, etwa auf 14,4 Proc., so hat die Verwitterung des Salzes dann schon so um sich gegriffen, dass sie mit blossem Auge erkannt werden kann.

Im Laufe von 20 Jahren, dass ich mich ganz speciell mit der Fabrikation von Chininsulfat befasse, habe ich nun niemals ein solches Sulfat erhalten können, das den Krystallwassergehalt von 14,4 Proc. zeigte und nicht schon verwittert war.<sup>1</sup> Hieraus schliesse ich, dass reines oder nahezu reines Chininsulfat nicht nach der ältern Formel  $(\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2)^2, \text{SO}^4\text{H}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$  zusammengesetzt sein kann. Wenn aber trotzdem Herr Kerner für diese Form neuerdings eintritt, so mag der Grund hierfür darin liegen, dass

---

1) Auch Jörgensen fand Chininsulfat mit 14,4 Proc. Krystallwasser deutlich verwittert (Journal für practische Chemie, II, 14, 242).

dessen Präparate erhebliche Mengen Cinchonidinsulfat enthielten und daher 14,38 — 14,80 Proc. Krystallwasser enthalten konnten, ohne verwittert zu sein. Die Kerner'sche Probe würde allerdings diesen Irrthum zur Genüge entschuldigen.

Es mag hier beigefügt werden, dass ich wiederholt im Handel ein Chininsulfat antraf, welches stark verwittert war und deshalb nur 10 — 11 Proc. Krystallwasser enthielt. Dieser geringere Krystallwassergehalt gab mir stets Veranlassung, das fragliche Sulfat auf Cinchonidin zu prüfen und dasselbe eventuell zu bestimmen. Dabei wurden nun Resultate erhalten, aus welchen sich berechnen liess, dass der höhere Handelswerth, den das anscheinend gute Sulfat besass, indem es nur 10 — 11 Proc. Krystallwasser enthielt, auf der andern Seite durch den Gehalt an Cinchonidinsulfat reichlich wieder ausgeglichen wurde.

---

## Chinologische Bemerkungen.

Von Demselben.

Unter dem Titel „zur Geschichte des Chinidins und Cinchonidins und Normirung der Nomenclatur dieser Chinaalkaloïde durch den chinologischen Congress in Amsterdam (13. April 1877)“ veröffentlicht Herr Kerner in diesem Archiv, 216, 259, eine Mittheilung, in welcher die Geschichte dieser Alkaloïde einer argen Misshandlung unterworfen wurde. Da sich noch andere Ungenauigkeiten in jener Mittheilung vorfinden und dieselbe, im Ganzen genommen, gegen mich gerichtet ist, so habe ich mich dadurch veranlasst gesehen, einige Bemerkungen dazu zu geben.

Herr Kerner führt zunächst aus, dass bislang, namentlich früher, unter dem Namen Chinidin im Handel verschiedene Präparate verstanden wurden, was dadurch veranlasst worden sei, dass das Chinidinsulfat des Handels durch Zusammenkrystallisiren verschiedener Sulfate von Chinaalkaloïden erhalten wurde und nun diese Gemische bisweilen direct für besondere Substanzen angesehen worden seien. Er selber habe einen solchen Fehler begangen, indem er 1862 zwei solche gemischte Präparate als Modificationen des einen Alkaloïds ansah, das ich später aus diesem Wirrwarr ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Chinidin) herauszog und Conchinin nannte.

In Betreff des  $\alpha$ -Chinidins lesen wir in jener Mittheilung (1862), dass dasselbe nichts anderes als das gewöhnliche Chinidin sei, dessen Sulfat namentlich vor jener Zeit im Handel vorkam. Herr Kerner ist dann später (1869) nochmals auf dieses Alkaloid zurückgekommen, nannte es aber nun kurz Chinidin, während ihm für sein  $\beta$ -Chinidin die von mir gewählte Bezeichnung Conchinin passend erschien, wie weiter unten gezeigt wird.

Ich habe dann 1873 in eine Abhandlung, betitelt „Studien über die Alkalöide der Chinarinden“, dieses  $\alpha$ -Chinidin oder damals schon kurzweg Chinidin genannte Alkaloid mit aufgenommen, jedoch meine Zweifel über die Individualität dieser Base ausgesprochen. In Folge dessen schrieb mir Herr Kerner am 11. Sept. 1873 wie folgt: „Obschon ich noch heute fest von der Existenz des seiner Zeit als  $\alpha$ -Chinidin beschriebenen Chinidins, wie es vor 12 — 15 Jahren namentlich im englischen Handel vorkam, überzeugt bin, so konnte ich es doch seither nicht mehr in dem Chinidin des Handels und in keiner Rinde auffinden.“

Aus der neulichen Mittheilung erfahren wir nun, dass dieses  $\alpha$ -Chinidin wahrscheinlich ein mit Cinchonidin verunreinigtes Conchinin gewesen ist, also eine oberflächlich untersuchte Substanz. Gleichwohl hielt Herr Kerner die Individualität dieser Substanz nicht nur bis zum Jahre 1869 aufrecht, sondern bezeichnete auch in jenem Jahre verschiedene Substanzen, welche ein Gemisch von diesem Chinidin mit andern Alkaloiden sein sollten. So giebt derselbe z. B. an, dass er im Handel ein Aricinsulfat antraf, dessen basischer Antheil aus Chinidin und Cinchonidin bestehen solle.

Später übersandte mir Herr Kerner das fragliche Aricinsulfat und versetzte mich somit in die Lage, dieses Chinidin näher ansehen zu können. Hierbei fand ich nun, dass das fragliche Aricin ausser Cinchonin, seinem Cinchonidin (d. i. Homocinchonidin) nur Winckler's Chinidin enthielt, woraus ich nun schloss, dass jenes  $\alpha$ -Chinidin oder gewöhnliche Chinidin eben nichts anders sei als dasjenige Alkaloid, welches ich gegenwärtig Cinchonidin nenne. Mit dieser Auffassung stimmt auch vollkommen das Resultat der Untersuchung von Chinidin. purum und Chinidin. sulfuricum, welche Präparate Herr Kerner 1858 dem Apotheker Reichel in Dresden gab und die sich gegenwärtig in meinem Besitze befinden.

Wenn daher Herr Kerner neulich behauptete, ich hätte Schrage eine grundfalsche Belehrung in Sachen des Chinidins zukom-

men lassen, so fällt dieser Tadel auf Herr Kerner zurück, da derselbe eine grundfalsche Untersuchung über diesen Gegenstand publicirte.

Da nun aber das Chinidin doch nicht an die Luft gesetzt werden konnte, so macht Herr Kerner von der schon von Winckler<sup>1</sup> geübten Substitutionslehre Gebrauch und substituirt daher das gewöhnliche oder  $\alpha$ -Chinidin an Stelle der einen sogenannten Cinchonidinmodification, welche Stelle inzwischen vacant wurde. Dann will er uns glauben machen, dass er das fragliche Alkaloid, dessen Sulfat dem Chininsulfat ähnlich krystallisirt, damals unter jener Modification verstanden hätte.

Herr Kerner wird sich erinnern, dass er die fragliche Modification nicht aus eigenem Fabrikat, sondern aus einem aus Frankreich stammenden Sulfate de Quinidine darstellen konnte. Für den Kreis seiner Thätigkeit war mithin dieses Präparat etwas neues.

Nun wissen wir aber, dass in Frankreich damals zur Darstellung von Quinidine die Quinquina rouge de Mutis Verwendung fand, welche dort eigens den Namen Quinquina à Quinidine erhielt. Die Rinde enthält aber neben Cinchonin und etwas Cinchonidin (Winckler's Chinidin) namhafte Mengen Homocinchonidin, dessen Sulfat bekanntlich nicht in losen Krystallen in den Handel gelangt, sondern entweder in Form von Stücken oder als Pulver. Daher kann die  $\beta$ -Modification nicht wohl etwas anderes gewesen sein als die höchstens mangelhaft untersuchte  $\alpha$ -Modification seines Cinchonidins.

Uebrigens stelle ich durchaus nicht in Abrede, dass sein Cinchonidin und zwar die sogenannte  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Modification eine gewisse Menge von gewöhnlichem Chinidin enthielt, insbesondere als Herr Kerner jetzt, nach Verlauf von 18 Jahren, nach seinen eignen Angaben, diese beiden Alkaloide noch nicht von einander zu unterscheiden und dem entsprechend doch auch nicht zu trennen weiss.

Es ist dies ein bedenkliches Zeichen für ihn; denn wenn er sich als Chinologe gerirt und sich dann anmaasst, über gewisse Chinaalkaloide zu sprechen, so setzt das voraus, dass er diese Alkaloide auch kenne. Diese Grundbedingung scheint aber Herrn Kerner Nebensache zu sein. So publicirte derselbe 1869, das

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, 33, 308.

Cinchonidin drehe die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Später, nachdem ich diese Angabe beanstandet hatte, schrieb mir Herr Kerner, dass dieses rechtsdrehende Cinchonidin nichts anderes als reines Cinchonin gewesen sei. Andererseits behauptete Herr Kerner für ein Chininsulfat, das ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, den Gehalt von Cinchonin, während dieses vermeintliche Cinchonin Conchinin war u. s. w.

Unter diesen Umständen betrachtete es daher Herr Kerner für zeitgemäss, dass in dem sogenannten chinologischen Congress über den fraglichen Gegenstand gesprochen wurde. Das betreffende Protokoll besagt darüber wie folgt:

M. de Vrij entretient ensuite le Congrès de la confusion regrettable, qui c'est introduite dans la nomenclature des alcaloïdes du Quinquina. Il rapelle, que M. Pasteur a le premier defini nettement sous le nom de Quinidine un alcaloide isomère de la Quinine et sous celui de Cinchonidine un isomère de la Cinchonine. Depuis lors d'autres chimistes ont distingué ces memes corps sous des noms differents. M. Hesse en particulier a proposé pour un produit qui se confond avec la Quinidine, le nom de Conchinine. Il est évident, qu'on risque de ne plus s'entendre il faut en revenir aux definitions de M. Pasteur.

M. Schaer constate l'adhésion à cette opinion du plus grand nombre des pharmacologistes; il rapelle que dans la rédaction de la Pharmacopée helvétique il a suivi cette nomenclature.

M. Kerner est également d'avis que les observations de M. de Vrij doivent être prises en grande consideration et la réunion, à l'unanimité, émet le vocu que d'orénavant tous les chimistes acceptent le noms de Quinidine et de Cinchonidine dans le sens que leur a attribué M. Pasteur en 1853.

Von anderer Seite wurde in jenem Congress bezüglich dieser Sache Stillschweigen beobachtet. Hieraus schliesst aber Herr Kerner, dass ausser ihm Niemand zugegen war, der unter dem Namen Chinidin etwas anderes als die fragliche einzige Chinin-isomerie verstand. Gleichwohl schrieb mir Herr Kerner wenige Jahre vorher in Betreff des Begriffes Conchinin: „Gegen Ihren Namenswechsel habe ich, wie früher bemerkt, nichts einzuwenden, aber nicht, weil in Conchinin die Buchstaben des Cinchonins versetzt sind, sondern weil ich das Conchinin als Classenbindungswort zum Chinin hin für sehr geeignet halte.“



Dass de Vrij keine Gelegenheit versäumt, die sich ihm darbietet, um gegen den Namen „Conchinin“ zu protestiren, ist eine altbekannte Sache. Als Gründe, die für die Bezeichnung Chinidin für das fragliche Alkaloid sprechen sollen, werden der Reihe nach von ihm angeführt, dass Henry und Delondre das betreffende Alkaloid entdeckt und unter dem Namen Chinidin beschrieben hätten, dass Pasteur es unter diesem Namen beschrieb und Gerhardt und Wöhler es später in ihren Lehrbüchern der organischen Chemie unter diesem Namen aufführten. Zuletzt machte de Vrij geltend, dass auch Howard es in seiner Quinology Chinidin nenne. In dem sogenannten chinologischen Congress greift derselbe, nach dem Protocoll, nur auf die betreffende Definition Pasteur's zurück. Nun aber publicirte schon 1852 Leers eine Abhandlung über Chinidin, in welchem derselbe klar und deutlich angiebt, was unter diesem Namen zu verstehen sei. Dies wird auch von Pasteur 1853 anerkannt. Aber Pasteur's käufliches Chinidin, das mir im Original vorliegt, enthielt als Beimengung 41 Proc. verwitternde Krystalle eines Alkaloids, das mit dem von van Heyningen untersuchten  $\beta$ -Chinin übereinstimmt.

Es würde sich dann wohl gehört haben, dass Pasteur das vermeintliche eine<sup>1</sup> Alkaloid, welches den nicht verwitternden Antheil des fraglichen Chinidins ausmacht, wenigstens so weit dasselbe mit Leers Chinidin wirklich übereinstimmte, den Namen Chinidin belassen hätte, wozu ganz besonders die Thatsache hindrängte, dass das im Handel befindliche Chinidin vorzugsweise aus Leers Alkaloid bestand, was Pasteur selbst anerkennt; den anderen offenbar ganz zufälligen Bestandtheil dagegen  $\beta$ -Chinin genannt hätte. Hierbei würde wenigstens dem historischen Rechte Genüge geleistet worden sein.

Pasteur vermuthete allerdings, dass das  $\beta$ -Chinin von van Heyningen nicht rein gewesen sei, ohne indess die Gründe anzugeben, die ihm zu dieser Vermuthung Veranlassung gaben. Dagegen habe ich 1868 hervorgehoben, dass das  $\beta$ -Chininsulfat van Heyningen's die Zusammensetzung des Chinidin-(Cinchonidin-)sulfat

---

1) In Wirklichkeit bestehen diese nicht verwitternde Krystalle aus zwei Alkaloiden: Cinchonidin und Homocinchonidin. Es ist das kein „Einfall“ von mir, wie Herr Kerner meint, sondern eine durch das Experiment ermittelte Thatsache.

habe, woraus ich schloss, dass von van Heyningen's  $\beta$ -Chinin nicht frei von Leers' Chinidin gewesen sei. Wenn nun Herr Kerner, der sich tadelnd gegen diese Behauptung ausspricht, nicht ein Salz des fraglichen Alkaloïds darstellt, das thatsächlich 12,84 Proc. Krystallwasser enthält, so wird diese Behauptung in Kraft bleiben müssen.

Zwar wird von de Vrij 1855 angeführt, dass er eine von van Heyningen erhaltene Probe  $\beta$ -Chinin identisch mit Pasteur's Chinidin gefunden habe, allein diese Angabe würde doch nur beweisen, dass van Heyningen neben seinem cinchonidinhaltigen Präparate auch noch reines Alkaloïd führte. Thatsächlich stimmen auch die Angaben van Heyningen's über das Chlorhydrat und Chloroplatinat mit den bezüglichlichen Eigenschaften des Conchininchlorhydrats und Conchininchloroplatinats recht gut überein, während bei den betreffenden Angaben über das neutrale Sulfat und Acetat das Cinchonidin zu Tage tritt.

Pasteur nannte nun dieses Alkaloïd, für welches der Name  $\beta$ -Chinin unzweifelhaft historisch begründet ist, Chinidin, weil er glaubte, es liege in demselben des Chinidin von Henry und Delondre vor. Es wurde zwar sofort von Bouchardat und Boudet gezeigt, dass jenes Chinidin die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkte; allein die Autorität Pasteur's siegte über das unerbittliche Resultat des Experimentes und so kam es, dass die betreffenden Behauptungen Pasteur's bei Gerhardt und Wöhler Gehör fanden, welche diesen Irrthum dann durch ihre Lehrbücher weiter verbreiteten. Auch Delondre zögerte nicht, die ihm von Pasteur zugesprochene Entdeckung sofort anzunehmen, trotzdem dass Bouchardat und Boudet die Unvorsichtigkeit begangen hatten, Pasteur zu widersprechen. De Vrij, welcher später ein intimer Freund Delondre's wurde, gerirte sich damit zugleich als ein warmer Vertheidiger für diese schöne Entdeckung, welche aber von Delondre (in Gemeinschaft mit O. Henry) niemals gemacht wurde.

Delondre giebt in seinem mit Bouchardat herausgegebenen Werke über Chinarinden ganz genau an, welche Rinde das von ihm und Henry entdeckte Chinidin enthalten soll. Später habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die fragliche Rinde kein Conchinin (Pasteur's Chinidin) enthalte, sondern Cinchonidin beziehungsweise Homocinchonidin und dass daher Henry und Delondre's Substanz im wesentlichen mit diesem Alkaloïde übereinkomme, vielleicht

auch noch eine rechtsdrehende Base enthalten habe, welch' letztere eventuell Cinchonin sein konnte. Bouchardat und Boudet fanden für das fragliche Chinidin, das in saurem Wasser gelöst war, ein Drehungsvermögen von  $(\alpha)_D = -90,92^\circ$ . Würde in diesem Präparate Pasteur's Chinidin vorgelegen sein, so würden sie mindestens  $+330^\circ$  gefunden haben. Darauf hin hat Oudemans angenommen, dass jenes Chinidin wahrscheinlich ein Gemisch von Cinchonidin und Conchinin gewesen sei.

Die bezügliche Frage nahm 1877 dadurch eine andere Wendung, als Bouchardat, wahrscheinlich auf Anrathen von de Vrij, das originale Chinidin von Henry und Delondre eskamotirte und dafür ein von Delondre dargestelltes käufliches Chinidin erscheinen liess. Ingleichen wurde ausgeführt, dass die Quinquina rouge de Mutis gar nicht die Rinde wäre, aus welcher ursprünglich das fragliche Chinidin dargestellt worden sei.<sup>1</sup>

De Vrij theilte mir dann, als ich mit ihm in Cannstatt (1877) zusammentraf, mit, dass in der Bezeichnung der fraglichen Rinde von Seite Delondre's ein Irrthum stattgefunden habe und nach Delondre's Aussage die Quinquina jaune de Mutis die Rinde sei, aus welcher 1833 das in Rede stehende Alkaloïd dargestellt wurde. Allein von dieser Rinde, die auch seinem (Delondre's) Werke zur Unterlage diene, sei nichts mehr vorhanden, ingleichen von dem fraglichen Alkaloïde selbst.

In Betreff des letztern Punktes hat früher schon Flückiger<sup>2</sup> die Bestätigung beigebracht. Schon 1873 sprach de Vrij, als er die weite Reise vom Haag nach Stuttgart unternahm, um mich von der Entdeckung des fraglichen Alkaloïds zu überzeugen, die Henry und Delondre gemacht haben sollten, dahin aus, dass von jenem originalen Alkaloïd nichts mehr vorhanden sei. Um somehr überrascht mich jetzt die Mittheilung des Herrn Kerner, dass de Vrij in dem Besitze von diesem Präparate ist, welches derselbe sogar 1855 von Delondre selbst erhalten hat. Mit Recht darf ich

---

1) Henry und Delondre haben 1834 in einer Anmerkung zu ihrer Abhandlung über Chinidin angeführt, dass dasselbe mit Weinstein ein Doppelsalz bilde. Diese Angabe beruht entschieden auf einem Irrthum. Nähere Angaben über die zu nehmenden Mengen von Cremor Tartari und Alkaloïd fehlen zudem, so dass die von Herrn Kerner beigebrachten Zahlen 188 und 324 beziehungsweise 308 überflüssig erscheinen.

2) Dieses Archiv 210, 395.

daher fragen: Warum liess de Vrij 1873 gerade das wichtigste Beweismaterial zu Hause? Sollte wohl dieses plötzlich aufgetauchte Präparat inzwischen entstanden sein?

Wie dem auch sein mag, so erfahren wir jetzt durch Herrn Kerner, dass das Chinidin von Henry und Delondre nicht ein besonderes Alkaloid, sondern ein Gemisch war. Es nimmt sich diese Thatsache eigenthümlich aus zu den fortgesetzten Behauptungen de Vrij's, nach welchen Pasteur's Chinidin ganz bestimmt von Henry und Delondre entdeckt worden sei.

Da Delondre die Rinden näher bezeichnete, welche das fragliche Chinidin enthalten, so habe ich die betreffenden Rinden<sup>1</sup> genau untersucht, in der Erwartung, selbst Aufschluss über die zweifelhafte Base zu erhalten. Diese Untersuchung ergab für 100 Thle. Quinquina

	jaune de Mutis	rouge vif	rouge pâle
Chinin . . .	0,96	1,33	1,26
Chinidin . . .	0,17	0,51	1,88
Conchinin . . .	Spur	0,00	Spur
Cinchonin . . .	0,27	0,55	0,59
Amorphe Basen .	0,47	1,66	1,92
	<hr/> 1,87	<hr/> 4,05	<hr/> 5,65.

Dieses Chinidin ist nun nichts anderes als das von Leers untersuchte Alkaloid. Würden wir versuchen, aus der Quinquina jaune de Mutis nach der frühern Art Chininsulfat darzustellen, so würde dasselbe unzweifelhaft chinidinhaltig werden. Noch mehr würde aber die letztere Erscheinung bei Anwendung der beiden andern Rinden stattfinden. Ein nicht unerheblicher Theil Chinidin würde übrigens in die Mutterlauge übergehen, dazu die ganze Menge Conchinin, so dass es dann möglich wäre, dass das aus dieser Lauge dargestellte Chinidin etwas Conchinin enthalten könnte, wenigstens bei Anwendung der Quinquina jaune ocre de Mutis (so nannte Delondre auch die fragliche Rinde). In allen Fällen müsste aber das erhaltene Chininsulfat conchininfrei sein. Wenn nun einestheils Henry anführt, dass zur Darstellung des Chinidins Chininsulfat angewendet werden kann und derselbe

1) Diese Rinden sind der Delondre'schen Sammlung entnommen, welche damal (1877) im Besitze Wiggers war und jetzt an die Göttinger Universität übergegangen ist.

anderentheils bei einem Gehalt der Rinde von 0,21 Proc. Conchinin, welche Mengen neben Spuren von Chinidin die Quinquina de pitago enthielt, kein Chinidin erhalten konnte, so folgt daraus mit Bezug auf die obigen Analysen, dass jenes Chinidin eben nichts anderes als Leers Chinidin sein konnte.

Uebrigens habe ich wiederholt Proben von Chininsulfat aus früher Zeit untersucht und französische Fabrikate namentlich chinidinhaltig gefunden, welches Resultat zu der bezüglichen Angabe Henry's stimmen würde. Niemals gelang es mir aber, in solchem Sulfat Conchinin nachzuweisen, obwohl solche Methoden angewendet wurden, welche selbst minutiöse Mengen Conchinin erkennen liessen.

Was die Qualität von Pasteur's Chinidin betrifft, so muss man darüber trotz der gegentheiligen Behauptung de Vrij's heute im Zweifel sein. Pasteur findet nämlich das Drehungsvermögen des fraglichen Alkaloids in der Auflösung in absolutem Alkohol zu  $(\alpha)_j = +250,75^\circ$ , Oudemans dagegen  $(\alpha)_D = +255,4^\circ$ . Nach Herrn Kerner ist natürlich eine solche Uebereinstimmung ein schlagender Beweis dafür, dass der Begriff „Chinidin“ von Pasteur genau präcisirt wurde. Indess muss daran erinnert werden, dass das Zeichen „j“ eine ganz andere Bedeutung als das Zeichen „D“ hat. Der Werth  $(\alpha)_j$  lässt sich nicht direct aus  $(\alpha)_D$  ableiten, weil die Dispersion des Lichtes bei den verschiedensten Substanzen verschieden ist. Wahrscheinlich beträgt  $(\alpha)_j$  für Conchinin unter den von Pasteur eingehaltenen Verhältnissen  $+280 - 290^\circ$ . In jedem Falle trifft daher Herrn Kerner's bezügliche Behauptung nicht zu.

Ich hatte früher irrthümlich angegeben, dass sich Pasteur's Beobachtung auf rothes Licht bezieht. Zu diesem Irrthum kam ich lediglich durch die betreffenden Angaben im (alten) Handwörterbuch für Chemie und in Husemann's Pflanzenstoffe, in welchen Werken man  $(\alpha)_r$  anstatt  $(\alpha)_j$  angegeben findet. Später habe ich diesen Irrthum bemerkt und auch berichtet.<sup>1</sup> Es würde daher Herr Kerner, wenn er ein Freund der Wahrheit wäre, wohl daran gethan haben, von dieser Berichtigung Notiz zu nehmen, anstatt in der ihm eignen Art diesen Irrthum auszubeuten.

Die optischen Unterschiede, welche Pasteur für die verwitternden und nicht verwitternden Krystalle seines käuflichen Chinidins

1) Liebig's Annalen, 176, 317.

kennen lehrte, bestimmten schon de Vrij frühzeitig, das Polariskop für alle ihm unter die Hände gelangenden Präparate in Anwendung zu bringen. Es gelang ihm schliesslich, wie Derselbe behauptete, nicht nur mit diesem Apparate die einzelnen Chinaalkaloide von einander zu unterscheiden und sie qualitativ zu bestimmen, sondern auch die Rinde der *Cinchona succirubra* zu erkennen. Und das alles zu einer Zeit, wo noch nicht bekannt war, dass das betreffende optische Verhalten durch die Concentration der Lösung, durch die Qualität der chemisch indifferenten und chemisch activen Lösungsmittel, durch die Art der chemischen Bindung und endlich durch die Temperatur bedingt ist. An einem andern Orte habe ich angedeutet, dass alle diese bezüglichen Versuche de Vrij's werthlos sind, weil eben die erwähnten Factoren dabei mehr oder weniger unberücksichtigt blieben. Auch Herr Kerner konnte sich, wie mir derselben vor wenigen Jahren schrieb, nicht für jene optischen Untersuchungen de Vrij's besonders erwärmen.

Nach der Lobhudelei zu urtheilen, welche Herr Kerner jetzt de Vrij zukommen lässt, muss man annehmen, dass zwischen Beiden etwas vorgegangen ist, welches das Eis schmelzen machte.

Herr Kerner kommt deshalb auch auf die genaue Vorschrift zurück, welche de Vrij gab, um Conchinin nachzuweisen. Bekanntlich bildet dieses Alkaloid mit Jodwasserstoff ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Salz, in Folge dessen diese Säure als Reagens auf Conchinin empfohlen wurde. Herr Kerner deutet aber diese Angabe so, als hätte de Vrij damit eine Conchininprobe bekannt gegeben. Eine Reaction ist aber noch keine Probe, sondern letztere entsteht erst, wenn die fragliche Reaction in passender Weise angewendet wird. Das wusste auch de Vrij recht wohl, indem er 1878 nachträglich eine Conchininprobe bekannt machte. Allerdings ist diese Probe nichts weiter als die Copie meiner Probe, die ich 1875 zur Prüfung des Conchinarsulfats in Liebig's Annalen 176, 322 publicirte. Wenn ich nun später auf diese Copie aufmerksam machte und endlich meine Conchininprobe in gedrängter Form in diesem Archiv nachträglich bekannt machte, so kann ich daran nichts komisches finden. Dagegen kommt mir die betreffende Behauptung des Herrn Kerner sehr sonderbar vor.

Obgleich nun de Vrij Jodwasserstoff als ein vorzügliches Reagens auf Conchinin angab, so hat derselbe trotzdem bisweilen erhebliche Mengen Conchinin übersehen, wie ich früher schon her-

vorgehoben habe. Als Beleg hierfür diene namentlich das Resultat einer Rinde. Auch die häufiger vorkommenden Alkaloïde kannte de Vrij 1869 ganz sicher zu wenig. Dass diese meine Behauptung, welche Herr Kerner nach seiner Art auslegte, ganz richtig ist, bewies ja später de Vrij in eklatanter Weise selbst, indem er z. B. Cinchonidin mit Natriumbitartrat zum Theil ausfällte und den beträchtlichen Rest dieses Alkaloïdes, welcher noch in Lösung sich befand, für ein neues Chinaalkaloïd ansprach.

Ich habe später de Vrij brieflich auf diesen Irrthum aufmerksam gemacht und ihn gebeten, er möchte die bezügliche Angabe über das vermeintlich neue Alkaloïd zurücknehmen. Da nun aber die Zurücknahme nicht erfolgte — sie müsste mir denn entgangen sein —, so habe ich denn selbst auf die Nichtexistenz dieses angeblich neuen, nach links polarisirenden Alkaloïds hingewiesen. Herr Kerner ist darüber anderer Ansicht, denn er sagt, es ergebe sich hieraus, wie ungenirt und ungerechtfertigt ich Andern zur Erhöhung des eigenen Reliefs Verdienste abspreche. Angesichts dieser Beschuldigung erlaube ich mir noch die Analyse von krystallisirbarem Chinin mitzuthellen, welches de Vrij aus javanischer Calisayarinde darstellte und mir 1873 gab. Dasselbe enthält in 100 Theilen

Chinin . . . . .	4,8
Conchinin . . . . .	28,3
Färbende Materie und amorphe Basen	66,9

---

100,0.

Dieses krystallisirbare Chinin enthält also nur wenige Procente wirkliches Chinin und trotz der genauen Fällungsmethode mit Jodwasserstoff fast ein Drittheil Conchinin als Rückhalt.

Rechne ich nun hierzu, dass de Vrij aus mir bekannten Gründen hätte wissen müssen, dass Pasteur's Cinchonidin ein Gemisch von Winckler's Chinidin und Koch's Cinchonidin sei, ferner dass Herr Kerner jetzt noch darauf wartet, bis ich ihm das Nähere betreffs der Trennung und der Eigenschaften der fraglichen beiden Alkaloïde mittheile, so verstehe ich nicht, wie diese Herren bei ihrer notorisch mangelhaften Kenntniss der Sache berechtigt sein können, die Nomenclatur der fraglichen Substanzen zu normiren.

## Ueber Aqua Cinnamomi simpl. (Bildung von Cinnamen und Benzol betr.)

Von Joh. Bapt. Enz, Apotheker in Oggersheim.

Im vorigen Jahre bereitete ich aus der Zimmtkassie nach Vorschrift der Ph. Germ. ein kräftiges Wasser, das frisch milchlich, von starkem süßem, etwas brennendem Zimmtgeruch und Geschmacke war; mit der Zeit etwas von dem schweren Oele zu Boden setzend. In der Standflasche der Officin zur Hälfte gefüllt, wurde das Destillat allmählich klar und es setzten sich am Halse des Glases schöne nadelförmige, biegsame Krystalle ab, welche die älteren Chemiker irrthümlich für Benzoësäure hielten.

Das Haufwerk von Krystallen bot einen prächtigen Anblick dar, und nachdem ich das Destillat sorgfältig abgoss, löste ich die rückständigen Krystalle in Weingeist auf, filtrirte durch Kohle und liess das klare wasserhelle Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten. Es schossen lange nadelförmige Krystalle an, die alle Eigenschaften der Zimmtsäure besaßen. Nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure und einer Lösung von übermangansaurem Kali (letzte 1,000 enthaltend) zugefügt, liess die Mischung beim Erwärmen den Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen. Um noch mehr Zimmtsäure zu gewinnen, goss ich das destillirte Zimmtwasser wieder in die Standflasche, versetzte das Destillat mit 10 Tropfen Ol. Cinnamomi Zeylonic. und ebensoviel Glycerin pur. und schüttelte.

Meine Hoffnung, Zimmtsäure entstehen zu sehen, hat sich hier nicht erfüllt, statt dessen entwickelte sich zu meinen Erstaunen nach geraumer Zeit ein den Benzol ähnlicher Geruch; andere wollten sogar einen Geruch nach Petroleum wittern. Auf der Oberfläche des Wassers schwammen einige farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Tropfen. Dieses Benzol darf nicht verwechselt werden mit dem amerikanischen Petroleum oder den Benzin des Handels, die zuweilen keine Spur von wirklichem Benzol, Benzin, Phenylwasserstoff enthalten. Das reine Benzol hat ein spec. Gew. von 0,878, erstarrt bei 0° krystallinisch, siedet bei 80,5°, entzündet sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur und brennt mit hellleuchtender stark russender Flamme. Es mischt sich nicht mit Wasser, leicht mit 90grädigem Weingeist, Oelen, Fet-



ten, löst leicht Asphalt, Cautschuck, Guttapercha etc. — Wird etwas davon in ein gleiches Volumen oder mehr stärkster Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) getropft, dann gelinde erwärmt, durch Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser, bis das Gemisch eine strohgelbe Farbe angenommen, und darauf Wasser zugefügt, so sammelt sich am Boden eine ölige Flüssigkeit (Nitrobenzin, Mirbanöl) von charakteristischem Geruche nach äth. Mandelöl, sogenanntes käufliches Bittermandelöl. Die oben angegebenen Merkmale, namentlich des spec. Gew., des Erstarrungs- und des Siedepunkts sind die besten Merkmale, wozu noch das Verhalten zu conc. Salpetersäure (1,5) kommt, um das rechte reine Benzin von andern, unter demselben Namen kursirenden Flüssigkeiten zu unterscheiden.

Kehren wir nun zu unserem Zimmtwasser zurück und versuchen wir vorläufig eine Erklärung abzugeben:

Man weiss, dass die Zimmtsäure im Zimmtöl durch den oxydirenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs entsteht, dass bei Zimmtsäure und deren Salzen, wenn dieselben mit überschüssigem Kalk oder Baryt destillirt werden, sich neben Cinnamen auch Benzol bildet; man weiss, dass bei den meisten Vegetabilien während des Actes der Destillation Proteinstoffe mit übergerissen werden u. s. w.

Ein ähnlicher Vorgang, einer langsamen Verbrennung gleich, hat ohne Zweifel auch hier unter dem Einflusse des Sonnenlichtes und der Wärme stattgefunden, während dasselbe Destillat bei einer Temperatur von  $+9^{\circ}\text{R.}$ , im Keller aufbewahrt, noch alle Eigenschaften eines guten Zimmtwassers besass. Gewiss ein interessantes Factum. —

Es wäre somit in Husemann's klassischem Werke sub tit. „Zersetzung der Zimmtsäure“ in der neu zu erscheinenden Auflage noch anzuführen: Dass unter gewissen Bedingungen unter dem Einflusse des Lichtes und der Wärme etc. die Spaltung in Cinnamen und Benzol ebenso im Zimmtwasser vor sich geht, wie wenn wir die Zimmtsäure in unseren Laboratorien mit Kalk oder Baryt destillirt hätten.

---

## Ueber Blaufärbung des Brodes durch Rhinanthin und dessen Vorkommen in einigen andern Pflanzen.

Von C. Hartwich, Apotheker in Tangermünde.

Im Nachfolgenden möchte ich die Aufmerksamkeit auf eine auffallende Verunreinigung des Brodes hinlenken, die zwar nicht neu und besonders in dieser Zeitschrift<sup>1</sup> schon wiederholt erwähnt ist, die aber, wenn sie einmal vorkommt, nicht verfehlen kann, das grösste Interesse rege zu machen. —

Vor einiger Zeit brachte mir ein Müller aus hiesiger Gegend eine Probe Brod von intensiv violetter Farbe, nebst einer Probe Mehl und Roggen, die zur Bereitung dieses Brodes gedient hatten, mit dem Auftrage: die Natur der Färbung und ihren etwaigen Ursprung aus dem betreffenden Roggen nachzuweisen. Die Körner des Roggens selbst waren von durchaus normaler Beschaffenheit, das Durchschnittsgewicht eines Kornes betrug 0,022 g., während es Nobbe in seinem „Handbuch der Samenkunde“ von 0,013 bis 0,023 schwanken lässt. Es wurden dann die im Roggen vorhandenen fremden Samen herausgelesen, die ausser einigen wenigen Stücken von *Secale cornutum* aus folgenden bestanden:

*Vicia hirsuta* Koch.

*Agrostemma Githago* L.

*Sherardia arvensis* L.

*Raphanus raphanistrum* L.

*Centaurea Cyanus* L.

*Avena spec.*

*Polygonum spec.*

*Melampyrum arvense* L.

Sie betrugen zusammen 3,71 %. Von dieser Menge kamen auf die Samen der *Melampyrum arvense* L. 1,59 %, also fast die Hälfte. Es hielt nun nicht schwer, an der Hand der oben angeführten Literatur, sowie nach „Husemann, Pflanzenstoffe pag. 911“ nachzuweisen, dass die Färbung des Brodes bedingt war durch das in den *Melampyrum*körnern enthaltene, von Ludwig 1868 hierin und in den Samen von *Rhinanthus hirsutus* All. nachgewiesene Glucosid Rhinanthin. Ein alkoholischer Auszug des Brotes, des Mehles und der *Melampyrum*körner mit Salzsäure versetzt und

1) October 1868. Juni 1870. August 1871. Januar 1872.

gekocht, nahm besonders beim Erkalten eine intensiv grüne Farbe an; derselbe Auszug mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  versetzt und gekocht, gab eine mehr ins Bläuliche spielende Färbung. Am schwächsten trat die Reaction beim Brode auf, indessen wurde sie auch hier sehr deutlich erhalten, wenn das Brod mit dem salzsäurehaltigen Alkohol längere Zeit gekocht wurde. Der Grund lag darin, dass ein Theil des Rhinanthin durch das Backen (nicht durch das Gähren, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe) in jenen blauen Farbstoff umgewandelt war. — Die übrigen Reactionen, die man an den oben angeführten Stellen nachlesen kann, wurden ebenfalls erhalten, doch sind sie weniger deutlich, z. B. die Gelbfärbung beim Behandeln des wässrigen Auszuges mit Kali oder Ammoniak, da der Auszug aus dem Mehl von vorn herein etwas gelb ist. —

In dem mir vorliegenden Falle hatte der Käufer den Verkäufer, der ihm den Roggen ausdrücklich als gut bezeichnet hatte, auf Schadenersatz verklagt, wurde indessen mit seiner Klage abgewiesen, da der Richter annahm, dass er (der Kläger), der als Müller Sachverständiger war, schon bei einer oberflächlichen Untersuchung die Verunreinigung hätte entdecken müssen. —

Die oben beschriebene Reaction mit Salzsäure und Alkohol ist sehr scharf, ich habe gefunden, dass, wenn das Mehl nur  $\frac{1}{12}\%$  Melampyrumkörner enthält, die Reaction noch ungemein deutlich ist, auch bei stärkerer Verdünnung lässt sie sich noch erkennen, besonders wenn man einen ebenso behandelten Auszug von unverdächtigem Mehl daneben stellt. —

Ludwig beschreibt die Färbung, die bei dieser Reaction eintritt, als „schmutzig bräunlich violett“ (Aug. 71) und „als dunkelbraun, beim Verdünnen nur hellbraun (weder blau, noch violett, noch roth)“ (Jan. 72). Dagegen nennt er die Färbung bei Verwendung der Samen von *Rhinanthus* „blaugrün bis grünblau.“ Ich habe stets diese Färbung erhalten bei den verschiedensten Modificationen des Versuches, ob ich die Samen von *Melampyrum* oder *Rhinanthus* nahm.

Die beiden bis jetzt besprochenen Pflanzen: *Melampyrum arvense* L. und *Rhinanthus hirsutus* All. (die aber nur eine Abart der *Rhinanthus major* Ehrh. *Alectorolophus major* Rehb. ist), gehören zu den Scrophularineen und zwar zu der scharf umschriebenen Gruppe der Euphrasiae Benth. Sämmtliche hierher gehörige Pflanzen sind Wurzelschmarotzer und sämmtliche haben die dem

Botaniker wohlbekannte unangenehme Eigenschaft, im Herbar beim Trocknen schwarz zu werden. Es lag daher der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob vielleicht das Rhinanthin in dieser Gruppe weiter verbreitet ist. Ich habe daher von den Arten, die ich in hiesiger Flora erlangen konnte, Samen gesammelt und untersucht.

*Alectorolophus major* Rehb. (die Stammform von *A. hirsutus*), *Alectorolophus minor* Wimm. und Grab., *Melampyrum cristatum* L., *Euphrasia Odontites* L., *Pedicularis palustris* L. geben die Reaction auf Rhinanthin in übereinstimmender Weise; einige kümmerliche Früchte von *Bartschia alpina* L., die ich einem in meinem Herbarium befindlichen Exemplar entnahm, ebenso. *Euphrasia officinalis* L. gab die Reaction auch, doch war die Färbung, auch mit Salzsäure stets eine entschieden blaue. *Pedicularis silvatica* L. ergab die Reaction gar nicht. Es dürfte nicht uninteressant sein, auch andere dahin gehörige Species, z. B. von *Melampyrum*, *Pedicularis* und *Euphrasia* zu untersuchen. —

Ludwig führt für die eigenthümliche Färbung des Brodes durch *Melampyrum* ein altes Zeugniß an, das des Hieronymus Pragus. Ebenfalls besprochen findet sie sich im Kräuterbuch des Dr. Jacob Theodor Tabernaemontanus, der darüber folgendermaassen schreibt:

„Wann der Kühweizen unter den rechten Weizen, Speltz und ander Korn kommet, und damit gemahlen wird, wie dann solches oft in dem Westerich und Land zu Lotthringen geschicht, so wird das Brot so davon gebacken wird, gantz braunroht, gleich wie auch um Dusa, Widersdorff und den andern umliegenden Orten, das Brot davon blauschwartz wird, wie ich solches offtermal wie auch andre an gemeldten Orten ohne einigen Schaden und Verletzung genossen habe und ist sonst ein sehr gutes überaus wohlgeschmacktes Brot.“ —

---

## Bestimmung kleinster Mengen Arsen, Blei, Kupfer u. dergl. im Urin.

Von E. Reichardt in Jena.

Diese Bestimmungen wurden von mir wiederholt im Interesse der Heilkunde ausgeführt, namentlich um den Grad einer lang-

samen Vergiftung zu ermessen, wie sie durch Einathmen von Arsendämpfen oder Arsenverbindungen eintreten können. Es gelang dabei, diese Vergiftungen durch das Auftreten des Arsens im Urin nachzuweisen, z. B. in Folge der Bewohnung von Zimmern mit arsenhaltigen Farben, Tapeten u. dergl.

Die sonst übliche Zerstörung der organischen Substanz mittelst Chlor ist hierbei gänzlich unnöthig und sogar zu vermeiden, um Arbeiten zu ersparen und Einwände, wie man sie leicht aufzustellen pflegt bei dem Aufsuchen so kleinster Mengen von Substanz. Nicht nur Arsen, sondern auch Blei, Wismuth, Antimon, Kupfer, Quecksilber habe ich bei entsprechenden Krankheiten im Urin nachweisen können, unmittelbar gefällt durch Schwefelwasserstoff.

Man säuert den Urin mit wenigen Tropfen Salpetersäure an und leitet hierauf etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde einen lebhaften Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas hindurch, so dass die Flüssigkeit mit diesem Gase übersättigt ist, lässt etwa 24 Stunden verschlossen stehen und filtrirt dann ab. Man verwendet hierzu etwa 1—2 Liter Urin und erwärmt denselben vorher wenig in einer Kochflasche, welche dann sofort zum Einleiten von  $H^2S$  dient.

Nach 12—24 stündigem Stehen der mit  $H^2S$  übersättigten Flüssigkeit war es mir nie möglich, noch weitere Fällungen der schon genannten Metalle zu beobachten.

Bei Prüfungen auf Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon verbrenne ich das vollständig getrocknete Filter und schmelze die kohlige Asche mit einem Gemische von Soda und etwas Salpeter auf der Kohle. Die geringsten Spuren dieser Metalle erscheinen dann nach dem Schlämmen im Mörser, sobald man die nöthige Vorsicht, wie üblich, anwendet.

Bei Prüfung auf Arsen wird sofort nach dem Filtriren des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Urins das Filter mit Bromwasser behandelt, welches  $As^2S^3$  zersetzt und das Arsen als  $As^2O^5$  in Lösung bringt. Durch schwaches Erwärmen der verdünnten Lösung entfernt man das freie Brom und kann dann sofort die von mir angegebene Wasserstoffentwicklung mit vorgeschlagener Silberlösung (d. Zeitschr. Bd. 217. S. 1) in Anwendung bringen, oder auch die bromhaltende Lösung mit  $H^3N$  übersättigen und mit Magnesiamischung versetzen, worauf dann, selbst noch bei  $\frac{1}{10}$  Millig.  $As^2O^3$ , deutlich sichtbar die arsensaure Ammoniakmagnesia auskrystallisirt.

Bei so kleinen Mengen Arsen, wie sie unter den angedeuteten Verhältnissen im Urin aufzutreten pflegen, tritt allerdings die Magnesiareaction oft nicht mehr bemerkbar hervor, so dass man von vornherein dieselbe unterlässt. Giebt man aber die durch Brom erhaltene Lösung von  $\text{As}^3\text{O}^5$  in den kleinen Wasserstoffentwickelungsapparat mit vorgeschlagener Silberlösung, so zeigen sich diese kleinsten Mengen Arsen noch dadurch aus, dass in der Gas-Einleitungsröhre in der Silberlösung unten am Ende ein Silber-spiegel sich anlegt, von der Farbe der bekannten Arsenflecken nach dem Verfahren von Marsh. Wiederholte absichtliche Vergleichsversuche haben mir die Richtigkeit des Ergebnisses bestätigt und waren für den behandelnden Arzt ein sehr willkommener Aufschluss über die vorher doch nur geahnte Ursache der Krankheit.

Uebersättigt man die Silberlösung dann mit Bromwasser, das Filtrat von  $\text{AgBr}$  mit  $\text{H}^3\text{N}$  und fügt dann Magnesiamischung zu, so gelingt bei aufmerksamen Suchen es selbst bei äusserst kleinen Mengen von Arsen, einzelne Krystalle der arsensauren Ammoniaktalkerde zu finden. Sicher bleiben dieselben bei dem Filtriren auf dem Filter und entwickeln dann bei dem Vorkommen dieses letzteren den eben so beweisenden Knoblauchsgeruch.

---

## Ueber rechtsdrehende zuckerfreie Harne.

Von Dr. A. Bornträger in Marburg.

Vor einigen Jahren hatte ich Gelegenheit zwei Harne zu untersuchen, die deutlich rechts drehten, ohne dass diese Rotationen durch Zuckergehalt verursacht wurden. Die Harne stammten von zwei in einer Entwöhnungskur begriffenen Morphiophagen<sup>1</sup> her, denen vor einigen (3 und 8) Tagen die letzte Dosis Morphinum verabfolgt worden war. Die Excrete besaßen normales Aussehen, während die an den vorhergegangenen Tagen gelassenen durch Gallenfarbstoff dunkel gefärbt gewesen waren. Die Rotationen betrugen +0,4 und +0,6; dieselben verschwanden durch Bleiessigzusatz sofort, waren somit jedenfalls nicht durch Zucker bedingt (vergl. meine früher<sup>1</sup> angeführten Versuche über das Verhalten

---

1) Archiv d. Pharm. 1880. Bd. 216. S. 415 u. f.

von zuckerhaltigen Harnen gegen Bleiessig). Auch der Verlauf der mit der Seegen'schen Modification ausgeführten Trommer'schen Probe liess den Schluss auf einen Zuckergehalt der Harne nicht zu. Nach dem Mitgetheilten vermuthete ich, dass jene Harne ihr rechtsseitiges Rotationsvermögen einem Gehalte an Gallensäuren verdankten, jedenfalls rührte dasselbe aber nicht von Zucker her.

Auch diese Beobachtung zeigt, dass die Resultate der optischen Untersuchung von Harnen auf Zucker unter Umständen unzuverlässige Zahlen ergeben kann.

Zum Schluss möchte ich noch einige Bemerkungen machen über den Grad der Genauigkeit bei den Beobachtungen mit dem Soleil-Ventzke'schen Diabetometer. Während Wild<sup>1</sup> den mittleren Fehler selbst bei Beobachtungen in verdunkeltem Zimmer zu  $\pm 1,5$  Scalentheilen angiebt, nimmt Hoppe-Seyler<sup>2</sup> denselben für klare, mässig gefärbte Flüssigkeiten zu 0,1, höchstens 0,2 und Scheibler<sup>3</sup> zu  $\pm 0,15$  jener Theile an. Seegen<sup>4</sup> äussert sich dahin, dass in einer ungefärbten Flüssigkeit ein vorzüglich eingeübtes Auge eine Ablenkung um wenige Theilstriche des Nonius zu erkennen vermöge, dass aber bei einem noch so gut entfärbten Harne, der stets einen Stich ins Gelbe behalte, auch der Geübteste eine weniger als einen Scalenthail (an dem von Seegen benutzten Apparate, wie mir scheint, gleich drei Theilen des Nonius) betragende Ablenkung nicht ausfindig machen könne.

Ich habe bei ca. 1000 Untersuchungen mit dem erwähnten Diabetometer, wenn farblose oder schwach gelb gefärbte Fluida vorlagen, bei zwei oder drei Beobachtungen in der Regel dieselben Werthe oder doch solche erhalten, die nur um 0,1 Scalenthail von einander abwichen, aber auch bei mässig gefärbten Harnen überstieg die Differenz selten 0,2 Scalentheile. Ich habe somit denselben Grad von Genauigkeit erreicht wie Hoppe-Seyler, Seegen und Scheibler.

---

1) Ueber ein neues Polaristrobometer. Bern 1865. p. 24, f.

2) Physiolog. u. patholog. chem. Analyse 1875. p. 32.

3) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie. Bd. 14.

4) Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. Mathemat., Naturwissensch. Classe 1871. Bd. 64. Abth. 2. p. 25.

## B. Monatsbericht.

---

**Kohlensäuregehalt der Luft in Schulen.** — R. Nichols hat in verschiedenen Schulen Boston's 9,4 bis 23,9 Theile Kohlensäure (auf 10,000 Theile Luft berechnet) gefunden. In den Schulen von Michigan wurden 7,3 bis 37,5, in New-York 9,7 bis 35,7 Thle. und in Nashville, Tennessee 9,1 bis 32,4 Thle. Kohlensäure nachgewiesen.

A. Schottky (Zeitschr. f. Biologie) fand in den Schulen von Breslau meist 20 bis 30 Thle. Kohlensäure, wurden aber bei Ofenheizung Thüren und Fenster geschlossen gehalten, so stieg der Kohlensäuregehalt sogar bis auf 51,5 Theile. Man ersieht hieraus, dass in dieser Beziehung die deutschen Schulen nicht besser sind als die amerikanischen. (*Dingler's Journal*, Band. 237. Heft 2.)  
G. H.

**Dauer der Nachweisbarkeit des Phosphors.** — Ueber die Dauer der Nachweisbarkeit des Phosphors in Vergiftungsfällen liegen nicht grade viele Angaben vor, doch ersieht man aus denselben, dass er sich unter Umständen länger in den Leichen erhält, als man vermuthen sollte. L. Medicus hat einen Fall beobachtet, zwar nicht an einer menschlichen Leiche, sondern nur an einem Huhn, wo noch am 23. Tage, nachdem die Eingeweide in zerkleinertem Zustande mit etwas Schwefelsäure in den Mitscherlich'schen Apparat gebracht worden waren, eine halbe Stunde lang die Phosphorescenz deutlich wahrgenommen werden konnte. Der Fall erscheint um so interessanter, als die Oxydation des Phosphors sehr erleichtert war, da eine Verscharrung des todten Huhns nicht stattgefunden hatte, während es sich in den bis jetzt bekannt gewordenen Fällen von langer Dauer der Nachweisbarkeit immer um ausgegrabene Leichen handelte. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie*, XIX. Heft 2.)  
G. H.

**Zur Werthbestimmung der Getreidekörner.** — Bekanntlich wird meist das Gewicht von 1 hl Getreide als Maassstab für die Werthbestimmung desselben benutzt. E. Wollny zeigt nun, dass dieses Volumgewicht nicht in Zusammenhang steht mit der Grösse der Körner und ihrer chemischen Zusammensetzung, so dass das Volumgewicht für die Erkennung des Werthes der Getreide-



körner nicht verwertbar ist, wohl aber das absolute Gewicht, d. h. die Grösse und Schwere der Körner. Die grossen Körner sind im Allgemeinen reicher an Stärke, Zucker und Gummi, die kleinen an Eiweissstoffen und Holzfaser. Demnach werden sich die grossen Körner bei der Gerste und dem Weizen für die Malzbereitung am brauchbarsten erweisen, indem sie die grösste Ausbeute an Extract liefern werden.

Der hohe Gehalt an Holzfaser und die damit in Verbindung stehende geringere Verdaulichkeit kleiner Haferkörner werden dieselben als Futter weit weniger geeignet erscheinen lassen, als die grossen. Bei gleicher Grösse und Schwere wird dasjenige Korn die grösste Menge werthbildender Stoffe einschliessen, welches sich mehr der Kugelgestalt nähert, d. h. die kurzen bauchigen Körner werden den langen vorzuziehen sein. (*Aus Hopfenzeitung durch Dingler's Journal. Bd. 236. Heft 5.*) G. H.

**Der Gehalt der menschlichen Nahrungsmittel im Vergleich zu den Preisen derselben.** — Die nachstehenden Tabellen sind einer Arbeit von F. König in der Zeitschrift für Biologie entlehnt. Bei der Berechnung sind in den animalischen Nahrungsmitteln 100 g. Eiweiss zu 65 Pf., 100 g. Fett zu 20, in den vegetabilischen 100 g. Eiweiss zu 15 Pf., Fett zu 4½ Pf. und stickstofffreie Extractivstoffe zu 2½ Pf. angenommen.

Animalische Nahrungsmittel.	Zusammensetzung in Proc.					1 kg. hat	
	Wasser	Eiweiss- stoff	Fett	Stickstoff- freie Ex- tractiv- stoffe	Salze	Nährge- d-werth ber.	Markt- preis
						Pf.	Pf.
Rindfleisch (Lende)	73,48	19,17	5,86	0,11	1,38	136,3	160
„ (2. Sorte)	65,11	17,94	15,55	0,62	0,78	143,9	144
„ (3. „)	71,66	18,14	7,18	—	3,03	132,3	86
„ (Herz)	71,41	14,65	12,64	0,32	0,98	120,5	100
„ (Leber)	71,17	17,94	8,38	0,47	2,04	133,4	50
Schweinschinken	48,71	15,98	34,62	—	0,69	172,1	300
Hase, Lende	73,73	23,54	1,19	0,47	1,07	143,4	221
Krametsvogel	73,13	22,19	1,77	1,39	1,52	147,8	600
Hering	47,12	18,97	16,67	—	17,24	156,6	105
Sardellen	51,77	22,30	2,21	—	23,72	149,3	465
Cervelatwurst	37,37	17,64	39,76	—	5,44	194,2	400
Blutwurst	49,93	11,81	11,48	25,09	1,69	76,4	60
Eier	72,46	11,36	13,40	1,73	1,05	100,6	200—250
Milch	88,00	3,20	4,00	4,00	0,80	33,6	15
Butter	12,00	0,50	86,00	—	1,00	176,0	200—240
Käse	36,00	23,00	37,00	—	4,00	223,5	150—200

Vegetabilische Nahrungsmittel.	Zusammensetzung in Proc.						1 kg. hat	
	Wasser	Eiweiss- stoff	Fett	Stickstoff- freie Ex- tractiv- stoffe	Holz- faser	Asche	Nähr- geld- werth ber.	Markt- preis
							Pf.	Pf.
Roggenmehl fein .	13,38	9,06	1,42	74,53	0,63	0,98	33,2	36
„ „ grob .	15,02	9,18	1,63	69,86	0,62	1,69	37,9	24
Reis . . . . .	14,41	6,94	0,51	77,61	0,08	0,45	30,0	80
Schwarzbrod . . .	43,26	6,12	0,93	46,63	0,17	1,89	21,3	20
Weizenbrod fein .	26,39	8,62	0,60	62,98	0,41	1,00	28,9	48
Erbsen . . . . .	14,50	23,00	2,00	53,50	4,50	2,50	48,7	30
Mohrrüben . . . .	91,22	0,79	0,26	6,09	0,86	0,78	2,8	33
Blumenkohl . . . .	92,34	2,89	0,16	3,02	0,80	0,79	5,2	320

Am preiswürdigsten sind nach diesem die fettreichen Fleischsorten und Milch. Geflügel und Wild sind sehr theuer, Fische im Verhältniss zum Nährwerth billig, ebenso Milch und Käse. Würste und geräuchertes Fleisch sind theurer als frisches Fleisch. Von den Nahrungsmitteln aus dem Pflanzenreiche sind Hülsenfrüchte am billigsten, Weizen- und Roggenmehl billiger als Reis, die Gemüse sind im Verhältniss zum Nährwerth am theuersten. *Gemeinnütz. Wochenschrift. No. 27, 28. Seite 238.) G. H.*

**Sebum ovillum carbolisatum.** — An Stelle der seither gebräuchlichen Mischung der Carbolsäure mit Oel (Olivenöl, Mandelöl, Leinöl etc.) empfiehlt Apotheker Dr. Mielck einen Carbotalg. Man schmilzt Hammeltalg in gelinder Wärme und setzt 4% Carbolsäure hinzu, nach Wunsch auch mehr, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass der Schmelzpunkt des Carbotalges, der bei etwa 40° C. liegt, durch einen grösseren Gehalt von Carbolsäure herabgedrückt wird. Denn der Vorzug des Carbotalges gegenüber dem Carbolöl liegt eben in seiner Consistenz, die es gestattet, denselben auf Lappchen aufzutragen und mit diesen die Wundfläche vollkommen zu bedecken, ohne dass man, wie beim Carbolöl, ein Ab- und Ueberfliessen von der Wunde zu befürchten hätte.

Eine äusserst practische Verwendung findet der Carboltalg in der Form von Carboltalgplatten, besonders handlich und bequem für Soldaten und Reisende. Man stellt sie her durch Eintauchen von hydrophiler Gaze in vierprocentigen, bei gelinder Wärme geschmolzenen Carboltalg, nachheriges Herausziehen, Abtropfen- und Erstarrenlassen. Derartige Carboltalgplatten, in Firnisapapier eingewickelt, kann man stets bei sich führen; sie sind zum sofortigen Gebrauch fertig, lassen sich appliciren wo und wann es beliebt und von aussen mit dem Einwickelpapier bedecken oder

mittelst Heftpflasterstreifen auf die Haut befestigen. (*Pharmac. Centralh.*, 1880, No. 37.) G. H.

**Ueber das Ungesunde amerikanischen Schweinefleisch** schreibt Soubeiran: bekanntlich wurden in den verschiedenen Organen des amerikanischen Schweines bis jetzt folgende Parasiten beobachtet: *Trichocephalus dispar.* oder *craniatus*, *Stephanurus dentatus*, *Echinorhynchus gigas*, *Cisticercus cellulosae*, *Fasciola hepatica* und *Distomum lanceolatum*. Nicht selten findet man auch in den amerikanischen Schinken *Trichina spiralis*, wie der Verf. öfters Gelegenheit hatte, sich selbst zu überzeugen.

Seit mehreren Jahren ist unter den Schweinen Nordamerikas eine ansteckende Krankheit ausgebrochen, welcher in Nord-Carolina allein im Jahre 1878 mehr als 260,000 Thiere erlagen, und welche eine solche Ausdehnung erlangte, dass die Regierung der Vereinigten Staaten eine Commission ernannte, welche Mittel erforschen soll, diesen Verheerungen zu steuern. Aus dem umfangreichen Bericht, welchen das Departement für Landwirthschaft veröffentlicht, bringt Verf. u. A. folgendes Nähere: die Krankheit war anfangs mit andern Krankheiten verwechselt und nicht als eine besondere erkannt worden. Ihre Entstehungsursache ist noch nicht ganz aufgeklärt, man schreibt sie besonders der übertriebenen Anhäufung in den Ställen, Mangel an Bewegung, dem Nichtvermischen der Zuchtthiere und ganz besonders der ausschliesslichen Ernährung mit mehr oder minder gut conservirtem Mais zu, welcher oft widerlich riecht, wenn ihn die Thiere bekommen, und welcher die Qualität des Fleisches sehr beeinflusst. Alle Gewebe der kranken Thiere sind inficirt, besonders die Schleimhaut der Eingeweide und Lungen, welche man mit Würmern (*Strongylus elongatus* Ch. Keyser) angefüllt findet. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome II. pag. 31.*) C. Kr.

**Bereitung von Lackmustinctur.** — Zur Bereitung von Lackmustinctur giebt M. Kretzschmar (Chemiker-Zeitung 3. 682) folgende Vorschrift: Man ziehe eine nicht zu kleine Menge sehr fein gemahlenen, käuflichen Lackmus mit kaltem Wasser bis zur beginnenden Erschöpfung aus und dampfe die Lösung mit feinem Sande ein. Während des Eindampfens setzte man so viel Salzsäure zu, dass die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure stark roth gefärbt erscheint. Das so erhaltene, vollkommen trockene, braunrothe Pulver zerreibe man, wasche es auf grossen, glatten Filtern zuerst mit heissem und dann mit kaltem Wasser aus und trockne den Rückstand auf dem Wasserbade vollständig. Derselbe enthält auf dem Sande niedergeschlagen den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Lackmus, das Azolitmin Kane's, welches in alkalifreiem Wasser so gut wie ganz unlöslich ist. Die in

das Filtrat übergegangenen Stoffe bleiben bei der gewöhnlichen Bereitungsweise alle in der Lackmustinctur und beeinträchtigen die Schärfe der Reaction nicht unbedeutend.

Um aus dem so erhaltenen Pulver nun die zum Gebrauche fertige Lösung herzustellen, braucht man dasselbe nur auf einem Filter mit heissem Wasser und einigen Tropfen Ammoniak zu übergiessen, wodurch sich der Farbstoff löst, und bis zur Erschöpfung des Sandes auszuwaschen (was man in wenigen Minuten erreicht). Das Filtrat wird nun mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann wieder neutralisirt und bildet nun, wie der Verfasser sagt: „einen Indicator, der selbst den weitgehendsten Ansprüchen an Schärfe und Schnelligkeit des Ueberganges genügt.“

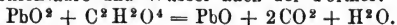
Wenn man diese Lösung stark verdünnt und ein paar Tropfen Schwefelsäure zusetzt, so scheidet sich das Azolitmin fast absolut rein als braunrother Niederschlag aus, während noch eine kleine Menge fremder Körper in Lösung bleibt und dieselbe schwach weinroth färbt. Uebergiesst man den Niederschlag mit Wasser, welches Spuren von Ammoniak enthält, so löst er sich zu einer Flüssigkeit von ungemein brillanter Farbe.

Dr. E. Geissler (Pharm. Centralh. 1880, No. 35) erinnert daran, dass man eine ganz vorzügliche Lackmustinctur erhält, wenn man zu deren Bereitung nach Mohr's Vorschrift Lackmus benutzt, der zuvor 2 bis 3 Male mit Alkohol von 85 Proc. ausgekocht worden ist. Alkohol löst den eigenthümlich trübvioletten Farbstoff des Lackmus, der durch Säuren wohl etwas röther, durch Alkalien aber nicht blau wird, sondern violett bleibt und der deshalb die Empfindlichkeit der Lackmustinctur erheblich beeinträchtigt.

G. H.

### Maassanalytische Werthbestimmung der Bleimennige.

Bleisuperoxyd mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure im Ueberschuss behandelt, zersetzt sich mit derselben vollständig in Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser nach der Formel:



Dieses Verhalten des Bleisuperoxydes gegen Oxalsäure benutzt F. Lux zur maassanalytischen Werthbestimmung der Mennige und verfährt dabei folgendermaassen:

2,07 g. der zu untersuchenden Mennige werden in einer etwa 300 C. C. fassenden Schale mit 20—30 C. C. verdünnter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, wobei sich das vorhandene Bleioxyd löst, Bleisuperoxyd aber ungelöst bleibt. Fügt man jetzt 50 C. C. einer  $\frac{1}{5}$  Normaloxalsäurelösung hinzu und erhitzt zum Sieden, so wird das Bleisuperoxyd zerlegt und zu einer klaren farblosen Flüssigkeit gelöst, während Verunreinigungen (Schwerspath, Sand etc.) ungelöst bleiben und später noch gewogen werden können. Man bestimmt nun in der siedenden Lösung mit  $\frac{1}{5}$  Normal-

chamäleonlösung die überschüssige Oxalsäure; die Anzahl gebrauchter Cubikcentimeter Chamäleonlösung werden von 50 abgezogen, der Rest ergibt in Procenten das als Superoxyd vorhandene Blei.

Da die Zersetzung der Oxalsäure in salpetersaurer Lösung durch Chamäleon langsam stattfindet, so setzt man besser sogleich 5 — 10 C.C. Chamäleonlösung zu; die Entfärbung tritt dann sofort ein, ebenso bei weiterem Zusatz von Chamäleon, bis sie gegen Ende langsamer verläuft. Man betrachtet die Titration als beendet, wenn die durch 2 Tropfen Chamäleonlösung bewirkte Rosafärbung innerhalb einer halben Minute nicht völlig verschwunden ist. Nachdem die Flüssigkeit durch einige Minuten langes Kochen oder durch einen Tropfen Oxalsäurelösung entfärbt ist, wird dasselbe mit Ammoniak bis fast zur Neutralisation, dann mit essigsaurem Natron in genügender Menge versetzt und nun in bekannter Weise mit Chromatlösung, welche im Liter 14,761 g. chromsaures Kali enthält, titirt. Die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter giebt in Procenten den Gesamtbleigehalt. Wird von diesem das als Superoxyd vorhandene Blei abgezogen, so bleibt die als Oxyd vorhandene Bleimenge und es lässt sich nun leicht die Zusammensetzung der Mennige berechnen. Die etwa vorhandenen Verunreinigungen und Verfälschungen beeinträchtigen die Bestimmung nicht, dieselbe würde nur dann nicht genau sein, wenn die Mennige mit kohlensaurem Baryt verfälscht wäre, was aber wohl kaum vorkommen dürfte.

Verf. theilt noch die Resultate der Untersuchung von 16 Mennigesorten des Handels mit, um zu zeigen, wie weit dieselben meist von der theoretischen Zusammensetzung  $Pb^3O^4$  entfernt sind; sie sind in folgender Tabelle so zusammengestellt, dass das gefundene  $PbO^2$  mit der entsprechenden Menge  $PbO$  als  $Pb^3O^4$  berechnet, das übrig bleibende  $PbO$  aber für sich aufgeführt wurde.

	$Pb^3O^4$	1	2	3	4	5	6	7	8
$Pb^3O^4$ . . .	100	96,3	76,5	75,9	70,8	70,8	69,6	67,4	67,1
$PbO$ . . . .	—	2,3	20,5	22,5	23,8	27,3	23,7	27,0	25,7
Verunreinigungen	—	1,4	3,0	1,6	5,4	1,9	6,7	5,6	7,2

	9	10	11	12	13	14	15	16
$Pb^3O^4$ . . .	65,9	65,0	64,2	58,7	58,5	54,2	52,4	50,1
$PbO$ . . . .	21,2	28,8	22,3	33,5	37,5	41,9	39,4	42,5
Verunreinigungen	12,9	6,2	13,5	7,8	4,0	3,9	8,2	7,4

**Petrolina.** — Unter dem Namen Petrolina (oder Adeps Petrolei Binghamton oder Petroleum-Gelée) kommt eine neue Sorte Vaseline von Amerika aus in den Handel. Dr. E. Geissler hat dieselbe untersucht und gefunden, dass sie alle die an den besten Sorten Vaseline gerühmten Eigenschaften in vollkommenem Grade besitzt.

In der Farbe gleicht die Petrolina mehr der deutschen resp. österreichischen Vaseline, als der amerikanischen. In der Consistenz steht sie zwischen der amerikanischen und österreichischen, ihr Schmelzpunkt liegt bei 38 Grad C.; beim Erkalten erstarrt sie zu einer homogenen, durchaus nicht krystallinischen Masse; ihr spec. Gewicht ist = 0,859, beim Kochen mit Wasser giebt sie an dieses durchaus nichts ab. Sie erweist sich als völlig geruch- und geschmacklos. Gegen Kalilauge verhält sie sich ganz indifferent, die Proben mit Schwefelsäure und Salpetersäure hält sie in der vorgeschriebenen Weise aus, die Lösung in Aether ist ohne Reaction auf Lackmuspapier. Harze, Säuren etc. sind also nicht vorhanden. In Alkohol ist sie theilweis, in Benzol vollkommen löslich, mit fetten Oelen mischt sie sich in jedem Verhältniss. In der Platinschale erhitzt, verbrennt sie ohne Hinterlassung eines Rückstandes.

Auch auf ihr Vermögen, sich mit Perubalsam zu mischen (Arch. d. Pharm., 1880, Januar), worauf in der Praxis so hoher Werth gelegt wird, wurde die Petrolina geprüft und dabei constatirt, dass sie wie die Vaseline der Chesebrough Manufacturing Comp. mit gleichen Gewichtstheilen Perubalsam eine ganz homogene Mischung giebt, auch noch weiteren Zusatz desselben gut verträgt. (*Pharmac. Centralhalle*, 1880. No. 37.) G. H.

**Mogdad - Kaffee.** — In dem Jahresberichte des Wiener Stadtphysikates von 1879 findet sich folgende Notiz: „Das zur Untersuchung behufs Erlangung der Vertriebsbewilligung vorgelegte Kaffeesurrogat unter dem Namen „Mogdad“ entstammt dem Samen einer Papilionacee, enthält Coffein, ein cacaoartiges Chromogen nebst Legumnin und Gerbsäure, riecht, stark geröstet, wie frisch gebrannter Kaffee und liefert mit Wasser ein Decocto-Infusum, das den Geschmack des schwarzen Kaffees besitzt, ist somit zum Consum empfehlenswerth.“

Das im Vorstehenden beschriebene Kaffeesurrogat kam zuerst zu Ende des vorigen Jahres an das chemisch-technologische Institut in Wien und wurde von Dr. J. Moeller als die Samen von *Cassia occidentalis* L. bestimmt. Die Pflanze wächst am Senegal, auf Martinique, in Columbien u. s. w.; die fast graugelben, glatten, mattglänzenden Samen sind eiförmig, seitlich abgeflacht, durch das hervorragende Würzelchen etwas zugespitzt; ihre Länge beträgt (in Millimetern) im Mittel 4,5, die Breite und Dicke sind

weniger constant, und zwar schwankt die erstere zwischen 2,9 und 3,6, die letztere zwischen 1,2 und 1,9; das Gewicht eines Samenkornes beträgt durchschnittlich 0,016. Nach Dr. J. J. Pohl's Analyse enthalten die Samen:

Cellulose . . . . .	21,21
Fettes Oel . . . . .	2,55
Pflanzenschleim . . . . .	36,60
Gerbsäure eisengrünend . . . . .	5,23
Unorganische Salze . . . . .	4,33
Nhaltige organ. Stoffe . . . . .	15,13 incl. Verluste bei der Analyse.
N freie - - - . . . . .	3,86
Caffein . . . . .	0,00
Wasser . . . . .	11,09
	<hr/> 100,00.

Demnach ist ein ziemlich ansehnlicher Nährwerth den Samen nicht abzusprechen; geröstet, gemahlen und echtem Kaffe beige-mengt ist es mit unbewaffnetem Auge nicht möglich, die Beimengung des Surrogates zu erkennen. (*Dingler's Journal. Band 237. Heft 1.*) G. H.

**Signirtinte.** — Dr. Bering giebt eine Vorschrift zu einer Schreibflüssigkeit, welche sich besonders für Laboratorien eignet, da sie den Säuren und anderen ätzenden Flüssigkeiten widersteht, auch Gegenstände damit beschrieben werden können, welche zeitweise nass werden.

20 g. brauner Schellack werden in einer Lösung von 30 g. Borax in 300—400 g. Wasser in der Wärme gelöst und heiss filtrirt; dem Filtrat fügt man eine Lösung hinzu, welche besteht aus:

- 7,5 g. wasserlöslichem Anilinschwarz (Nigrosin).
- 0,3 - Tannin.
- 0,1 - Pikrinsäure.
- 15,0 - Salmiakgeist.
- 7,0 - Wasser.

Man kann natürlich auch mehr Anilinschwarz anwenden, doch genügt die angegebene Menge, um eine schön schwarze und leicht aus der Feder fließende Tinte zu erhalten. (*Pharmac. Central-halle, 1880. No. 35.*) G. H.

**Aluminium.** — Beim Contact mit Zink erweist sich nach L. Malavasi das Aluminium elektropositiver als ersteres, obgleich es weniger oxydirbar ist. In verdünnter Säure ist es dagegen elektronegativer. Wird eine Aluminiumplatte mit Oel und Bimstein geputzt, so ist sie beim Contact mit Zink positiv, beim

Putzen mit Wasser und Bimstein und Trocknen an der Sonne negativ. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 4, 64.) C. J.

**Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung.** — Einer grösseren Arbeit von J. H. Long entnehme ich folgende Daten.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur ergab sich, dass bei 25° C. etwa anderthalbmal soviel Salz diffundirte als bei 10° C.

In Bezug auf die Schnelligkeit der Diffusion bilden die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle eine Reihe, in der  $\text{NH}_4$  zwischen K und Na steht; KCl, KBr, KJ und KCy besitzen fast ganz genau dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit. Ähnlich ist es der Fall mit den entsprechenden  $\text{NH}_4$ - und Na-Salzen, sowie mit den Chloriden der zweiwerthigen Metalle Ba, Sr, Ca und Mg. — Die Diffusionsgeschwindigkeiten scheinen ferner in Beziehung zu den Moleculargewichten, Molecularvolumen und Lösungswärmen zu stehen. Salze mit grossem Moleculargewichte und Molecularvolumen scheinen am leichtesten zu diffundiren, während unter den wasserfreien Salzen diejenigen, welche bei der Lösung die grösste Wärmemenge absorbiren, oder, was dasselbe ist, deren Molecüle infolge der geleisteten Arbeit in den Zustand der feinsten Zertheilung gelangt sind, auch die grösste Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. (*Ann. Phys. Chem.* 9, 613.) C. J.

**Ausdehnung der Molecüle.** — Um eine Wassermasse 1 von 0° in Dampf von 100° umzuwandeln, braucht man 636,7 Wärmeinheiten. C. Hodges berechnet nun aus dem Volumen des Dampfes, der Gesamtoberfläche der Molecüle, der gesamten geleisteten Arbeit und der Annahme, dass nach der kinetischen Gastheorie die Molecüle  $\frac{1}{3000}$  des Dampfolumens einnehmen, für den Radius des Molecüls  $\text{H}_2\text{O}$  0.000000005 C. C., für die Zahl der Molecüle in 1 C. C. Dampf 5—6 Millionen. Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man die Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff und deren Verbindung zu Wasser auf einer Platinoberfläche in Betracht zieht. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 4, 90.) C. J.

**Ein leuchtendes Moos.** — J. Poisson macht darauf aufmerksam, dass das Leuchten des *Schistostiga osmandana*, eines Mooses, das die Wände der Pirenäenhöhlungen bedeckt, nicht von Phosphorescenserscheinungen herrührt, da es in dem Moment, wo man die Höhlenöffnung verschliesst, verschwindet. Dasselbe beruht vielmehr auf einem hohen Reflexionsvermögen seines ersten Vegetationsstadiums, das durch die besonderen Anordnungen seiner Zellen bedingt ist, ähnlich wie das Glänzen geschliffener Steine durch die Art der Schliffe. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 4, 136.) C. J.



**Cartesianische Teufelchen.** — Die sogenannten cartesianischen Teufelchen sind zufolge einer historischen Untersuchung von G. Govi nicht von Descartes, sondern von Raffaello Magiotti aus Montevarchin im Jahre 1648 in Rom erfunden worden, als er ein ihm von Ferdinand II. von Toscana zugesandtes Thermometer mit Glaskugeln untersuchte. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 4, 323.)  
C. J.

**Den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen** studirte Dr. F. Allihn und gelangte zu folgenden Resultaten.

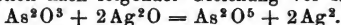
1) Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte  $\text{H}^2\text{SO}^4$  geht im allgemeinen um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist.

2) Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40 — 50 % der Einwirkungsdauer proportional.

3) In den späteren Stadien verläuft der Prozess immer langsamer, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist.

4) Die Ursache dieser Verzögerung liegt hauptsächlich in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren. (*Journ. pract. Chem.* 22, 46.)  
C. J.

**Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von  $\text{As}^2\text{O}^3$  neben  $\text{As}^2\text{O}^5$ .** — Diese Methode von L. Meyer beruht darauf, dass in einer Lösung, welche ausser  $\text{As}^2\text{O}^3$  keine andere Substanz enthält, die in der Kochhitze ammoniakalische Silberlösung reducirt, die Reduction nach folgender Gleichung vor sich geht:



Das reducirte Silber muss mit warmem Ammoniak und etwas salmiakhaltigem Wasser gewaschen werden. Sollte sich etwas Silber nicht als feines Pulver, sondern als Silberspiegel absetzen, so braucht man diese geringen Mengen nur in  $\text{HNO}^3$  lösen, das Ag als  $\text{AgCl}$  fällen und dann als solches zur Hauptmasse des Silbers hinzufügen; denn diese kleinen Quantitäten  $\text{AgCl}$  werden beim Glühen durch die Kohle des Filterchens zu Ag reducirt.

Will man diese Methode auf die Bestimmung von  $\text{As}^2\text{O}^3$  neben  $\text{As}^2\text{O}^5$  anwenden, so bestimmt man durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung die arsenige Säure, welche nach der Reduction des Silbers in Arsensäure übergeht und nun gemeinschaftlich mit der ursprünglich vorhandenen Arsensäure bestimmt werden kann. Aus der Differenz ergibt sich dann die Menge der letzteren. (*Journ. pract. Chem.* 22, 103.)  
C. J.

**Einen Vergiftungsfall mit Kampheröl** beobachtete Hewetson, welcher zu einem Mädchen von 25 Jahren gerufen wurde, das heftig schrie und delirirte. Aus Versehen hatte es 6 Stunden vorher 30 g. Kampheröl eingenommen, in dem Glauben es sei Ricinusöl. Die Krankheitserscheinungen waren: Irrreden, Erbrechen, starrer wilder Blick, Nichtkennen der nächsten Angehörigen, Klagen über Frost, Klappern der Zähne und Uebelkeit. Die Respiration war erschwert, der Puls 110, stark und voll, die Extremitäten fühlten sich nicht kalt an. Hewetson gab ihr schnell das Brechmittel, welches er sogleich bei der Hand hatte: eine gute Dosis Senf in heissem Wasser. Der Erfolg war sehr energisch, doch waren dies die letzten Erbrechungen; schon nach 3 1/2 Stunden war das Bewusstsein zurückgekehrt und stetig zunehmende Besserung eingetreten. (*L'Union pharmaceutique. Juin 1880. pag. 180.*)  
C. Kr.

**Ueber ein Zeichen von sicher eingetretenem Tode** berichtet Peyraud in Libourne (Gironde): Wiener Aetzpasta erzeuge bei wirklich Todten entweder keinen oder einen durchsichtigen gelben Schorf, während bei Lebenden sie immer die Bildung eines schwarzen oder rothbraunen Schorfes bewirke. Es wäre ein sehr grosser Dienst für die Menschheit, wenn diese Kennzeichen genügen würden, um jeden Irrthum unmöglich zu machen. (*L'Union pharmaceutique. Juin 1880. p. 180.*) C. Kr.

**Neue Verwendung von Nickel.** — Troost legte der Société d'encouragement im Auftrage von Gaspard und Belle verschiedene massiv aus Nickel verfertigte Gegenstände vor, welche nicht auf galvanischem Wege oder durch ein dem Vernickeln ähnliches Verfahren gewonnen waren, sondern durch Schmelzen und Hämmern, wie sie aus Kupfer, Eisen und andern Metallen hergestellt zu werden pflegen. Fleitmann, dessen Patente an Gaspard und Belle übergingen, erfand das Verfahren durch Zusatz einiger Tausendstel Magnesiummetall zu schmelzendem Nickel, oder indem er Magnesia Nickeloxyd, während es reducirt wurde, beimgab, ein Nickelmetall aus dem Tiegel hervorgehen zu lassen, welches kaum einige Spuren Magnesium enthält, aber bei vollkommener Hämmerbarkeit alle guten Eigenschaften des reinen Nickels besitzt. Zu diesem Verfahren hatte den Erfinder der Gedanke, dass ähnlich wie Silber Sauerstoff, Aluminium und Magnesium Wasserstoff mechanisch gebunden einschliessen, auch Nickelmetall für gewöhnlich ein Gas, z. B. Kohlenoxydgas, in sich berge, welches durch Zufügen eines leichtoxydirbaren Metalls beim Schmelzen unschädlich gemacht werden könnte. Der Erfolg war vollständig, denn das gewonnene Nickel ist geschmeidig, schmiedbar, kann in sehr feinen Draht ausgezogen oder in sehr dünne Blätter

ausgeschlagen werden, es besitzt die kostbare Eigenthümlichkeit, sei es mit sich selbst, sei es mit Eisen sich zusammenschweissen zu lassen. So verlöthet sich eine Platte von Eisenblech, auf beiden Seiten mit Nickelblättern belegt und geglüht so innig mit denselben, dass man sie auswalzen und auf die Dicke von  $\frac{1}{10}$  Millimeter bringen kann, ohne dass die auf beiden Seiten befindliche Doppelschicht weissen Nickels im geringsten leidet. — Troost legte eine grosse Zahl von auf solche Weise hergestellten Sachen vor: Draht von verschiedner Dicke, theilweise sehr fein, sehr dünne Blätter, Tafelgeräthe, Töpfe, Becher, einen Tiegel, welcher wegen seiner grösseren Schwerschmelzbarkeit die zum Schmelzen des Aetzkalis verwendeten Silbertiegel ersetzen könnte; auch eine schön gearbeitete Säbelscheide war bei diesen Sachen, welche sämmtlich, da sie einen sehr schönen Glanz besitzen, vielseitig Verwendung finden dürften. (*L'Union pharmaceutique. Mai 1880. pag. 148.*) C. Kr.

**Ueber einen bei der Bereitung von Sauerstoff vorgekommenen Unfall** berichtet Limousin: im Laboratorium von Ardisson und Ponzio in Cannes sei für die nach Petersburg zurückreisende Kaiserin von Russland Sauerstoff aus Kaliumchlorat allein, ohne Zusatz irgend eines Oxydes, entwickelt worden. Als die Darstellung mehr als zur Hälfte vollendet und die Gasentwicklung sehr kräftig war, erfolgte eine heftige Explosion in dem Gasometer, welche denselben zertrümmerte, den Laboranten zur Seite schleuderte, während die Retorte, in welcher das Kaliumchlorat zersetzt wurde, unbeschädigt blieb. Verf. erklärt den Vorgang hierbei in der Weise, dass unter dem Einflusse der zur Zersetzung des Kaliumchlorates nöthigen hohen Temperatur glühende Theilchen des unzersetzten Salzes in das Rohr mit übergerissen wurden, welches die Retorte mit der Waschflasche verband. Indem sie nun an die innere Wand dieses aus vulkanisirtem Kautschuk bestehenden Rohres trafen, entzündeten sie dieselbe. Dieses Glühen, durch die Heftigkeit des Stromes unterhalten und belebt, giebt Veranlassung zur Bildung von Kohlenwasserstoffgas, welches mit dem Sauerstoff in den oberen Theil des Gasometers mit fortgerissen wurde. Dort erreichten beide Gase: Sauerstoff und Kohlenwasserstoff, in gegebenem Momente das richtige Verhältniss zu einem Knallgasgemisch und explodirten unter dem Einflusse der hohen Temperatur der Gase und sehr wahrscheinlich auch durch brennende Schwefeltheilchen oder nicht zersetztes Kaliumperchlorat, welche von der stürmischen und überaus schnellen Gasentwicklung so rasch durch die Waschflasche durchgejagt wurden, dass sich in derselben durch das Wasser gewissermaassen ein Weg bildet, auf welchem der innere Theil des durcheilenden Stromes nicht von der Flüssigkeit erreicht wird.

Dieser verhältnissmässig glücklich verlaufene Unfall mahnt dringend an die nicht zu unterlassende Vorsichtsmaassregel, das Kaliumchlorat bei der Darstellung von Sauerstoffgas immer in gewissem Verhältniss mit Mangandioxyd gemischt zu verwenden. Die Gasentwicklung erfolgt dann schneller und bei niedrigerer Temperatur. (*L'Union pharmaceutique. Mai 1880. pag. 131.*)

C. Kr.

**Die Ursachen der Sumpf-Fieber** wurden von den Professoren Tommassi und Klebs gemeinschaftlich neuerdings zu erforschen gesucht. Sie untersuchten auf das genaueste die niederen Luftschichten, den Boden und die stagnirenden Wasser in Agro-Romano, einem Orte in der Nähe Roms, wo dieses Fieber zu wüthen pflegt. Es gelang ihnen, in der Luft und dem Boden einen mikroskopischen Pilz aufzufinden, welcher aus beweglichen, glänzenden, ovalen verlängerten Sporen besteht und 9 Mm. Durchmesser hat. Dieser Schwamm vermag in verschiedenen Bodenarten zu wachsen.

Die flüssige Materie, welche beide Professoren gewonnen hatten, wurde wiederholt filtrirt und gewaschen und der Rückstand unter die Haut mehrerer Hunde gebracht; derselbe Versuch wurde mit den mikroskopischen Theilchen gemacht, welche durch Auswaschen grosser Mengen Erde, entnommen der Bodenoberfläche, erhalten worden waren. — Alle so behandelten Thiere bekamen das Fieber, welches einen normalen Verlauf nahm, mit Ruhepausen von verschiedener Dauer bis zu 16 Stunden, bei Zunahme der Temperatur des Blutes während des Fieberanfalls bis zu 42°, während die Bluttemperatur bei gesunden Hunden nur 38—39° beträgt. — Das Filtrat zeigte sich als so gut wie wirkungslos.

Die Thiere, welchen das Wechselfieber inoculirt worden war, zeigten nebst den anderen Symptomen dieselbe Erweiterung der Milz, die man bei den Menschen beobachtete, welche sich diese Krankheit auf gewöhnliche Weise zugezogen hatten. In der Milz dieser Thiere, sowie in den Lymphgefässen derselben fand sich eine grosse Menge des charakteristisch geformten Pilzes, welchem die Professoren den Namen *Bacillus Malariae* gaben. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome II. pag. 42.*) C. Kr.

**Ueber Unannehmlichkeiten, welche die Gegenwart von Kalk in Zucker verursachte**, berichtet Carles, dass er zwei Proben Chocolate zur Untersuchung erhielt, die mit Wasser gekocht, sich auffallend verdickten, obgleich ihnen kein Stärkmehl beigemischt war. Mit Milch gemischt und gekocht, zeigte sich ein Gerinnen derselben, wie es auf Essigzusatz zu geschehen pflegt. Beim Einäschern einer Probe des zu diesen Chocoladen verwendeten Zuckers ergab sich ein unverhältnissmässig grosser Rückstand, der

meist aus kohlen saurem Kalk bestand. Die Analyse constatirte die Anwesenheit einer ungewöhnlich grossen Menge von Zuckerkalk. Zur Controle selbst gemachte Mischungen von Zuckerkalk mit reinem Zucker ergaben als Bestätigung dieselben Erscheinungen. Der beanstandete Zucker war roher Colonialzucker von gewöhnlicher Farbe, der für die Verwendung zu Syrupen ganz untauglich, auch in den Haushaltungen nicht zu empfehlen ist, da besonders bei Kindern damit gezuckerte Speisen durch den darin enthaltenen Zuckerkalk mit der ausserdem genossenen Milch ein weniger gut verdauliches Coagulum bilden würde. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie. 5. Tome II. pag. 39.*) C. Kr.

**Ueber Uredo Viticida** berichtet Daille, dass seit ungefähr 10 Jahren die Weinberge der Yonne durch eine Krankheit verheert wurden, welche dem Oidium ähnlich ist, aber den Weinberg so ruinirt, wie wenn die Phylloxera ihn zerstört hätte; auch erscheint immer die Ausbreitung des Uebels viel begrenzter. Es zeigte sich, dass die Krankheit durch ein von dem Oidium verschiedenes Cryptogam verursacht wird, welches runde Sporen hat, während jene des Oidiums oval oder elliptisch sind. In den Sporen zeigt sich eine excentrische Zone, dann ein leerer oder abgeschiedener innerer Theil.

Während bei dem Oidium ausser der Zone der Peripherie jene der Mittelparthie zahlreiche Granulationen enthält, wurden in den Sporen und Zellen des Cryptogams aus den Weinbergen der Yonne keine einzige Granulation aufgefunden. In Gestalt und Grösse gleichen diese Sporen jenen des Getreidebrandes. Sie vervielfältigen und verbreiten sich unter der Rinde und vermehren sich rasch durch ein erstaunliches Sprossen, welches in die Wurzeln herabsteigend, den Tod der Weinstöcke bewirkt. Die Sporen des Oidiums haben 0,015 Mm. auf 0,025 Mm., indessen die der Uredo Viticida 0,010 Mm., nicht überschreiten. Sie sind sehr charakteristisch, indess bedarf man zu ihrem Studium schon einer bedeutenden Vergrösserung.

Der Verf. empfiehlt als Gegenmittel trocknende Körper, besonders Kalk und Asche, anzuwenden und ausserdem die Stöcke zu schwefeln. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome II. pag. 32.*) C. Kr.

**Ueber die von Aluminium und Magnesium eingeschlossenen zurückgehaltenen Gase** sagt Dumas, diese Erscheinung sei analog mit jener, über welche er bereits früher berichtete, dass Silber die Eigenthümlichkeit besitzt, bei hoher Temperatur im flüssigen Zustande beträchtliche Mengen Sauerstoffgas zu binden und beim Festwerden für sehr lange Zeit, vielleicht für immer, eingeschlossen zu halten. Während Silber auf diese Weise Sauerstoff

bindet, geschieht es von Aluminium und Magnesium mit Wasserstoff. Erhitzt man Aluminium im luftleeren Raume bis zum Schmelzpunkte des Silbers oder Kupfers, so giebt es das von ihm gebundene Gas frei, dessen Menge oft das Volum des Metalles übertrifft; 200 g. Aluminium, welche 80 C.C. repräsentiren, gaben dem Verf. 89,5 C.C. Gas bei 17° und einem Drucke von 755 Mm. Dieses Gas besteht aus: 88,0 Wasserstoff und 1,5 Kohlensäure. Magnesium zeigt, im luftleeren Raume erhitzt, analoge Erscheinungen und verliert bei Weissgluth auf etwas stürmische Weise sein Gas. Bei gleichen Gewichten gab Magnesium das doppelte Volum Gas, wie das Aluminium es lieferte. Das viel leichtere Magnesium gab nur das  $1\frac{1}{2}$  fache seines Volumens Gas. 40 g. dieses Metalles, welche 23 C.C. Raum repräsentiren, gaben ungefähr 32 C.C. — 20 g. Magnesium lieferten 12,3 C.C. Wasserstoff und 4,1 C.C. Kohlenoxyd. Bei einer andern Probe ergaben 40 g. Magnesium bei 15° und 757 Mm. Druck:

Wasserstoff . .	28,1 C.C.
Kohlenoxyd . .	1,9 -
Kohlensäure . .	1,5 -

Sa. 31,5 C.C.

Der Verf. setzt seine Versuche in dieser Richtung weiter fort, da er bereits gefunden, wie andere Gase von andern Metallen vorgezogen werden, und auch nicht metallische Körper gleich ihnen bei hoher Temperatur im luftleeren Raume Gase frei lassen, welche sie dem Anscheine nach mechanisch gebunden hatten. Verf. hält es nicht für unwahrscheinlich, dass die Kraft, vermöge welcher die Gase in diesen Fällen so lange und mit so grosser Energie zurückgehalten werden, sich sehr jener Kraft nähert, vermöge welcher nach den Versuchen von Varenne das Stickoxyd, freilich für eine viel kürzere Frist, der Oberfläche des passiven Eisens anhaftet. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome II. pag. 11.*) C. Kr.

**Folgende Bestimmungsweise von Fettsäuren in Oelen** theilt Charpentin mit: in ein Glaskölbchen mit flachem Boden von etwa 250 C.C. Rauminhalt bringt man 50 C.C. des zu untersuchenden Oeles und 100 C.C. Alkohol von 90°, fügt 3—4 Tropfen Curcumatinctur hinzu und schüttelt tüchtig um. Aus einer Mohr'schen Bürette fügt man dann nach und nach von einer Natronlösung zu, die 40 g. Aetznatron im Liter enthält. Da 40 Thle. Natron 282 Thle. Oelsäure sättigen, so entspricht 1 C.C. der Lösung, welcher 0,04 g. Natron enthält, 0,282 g. Oelsäure. (Will man eine andere Fettsäure bestimmen, so müsste eine mit dieser andern Säure im Verhältniss stehende Zahl gewählt werden.) Lässt man nun von der Natronlauge in das Kölbchen laufen, stopft dasselbe zu und schüttelt tüchtig um, so wird die gebildete rothe Farbe

wieder in eine kanariengelbe zurückverwandelt werden, weil bei dem Schütteln der Alkohol dem Oele eine neue Menge Säure wieder entzogen hat. Man wiederholt dies Verfahren, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet, welcher Zeitpunkt sich leicht bis auf den Tropfen genau bestimmen lässt. (Ein Ueberschreiten des Zusatzes liesse sich leicht durch eine Lösung von 2,82 g. Oelsäure in 100 C. C. Alkohol corrigiren.) Die Zahl der verbrauchten C. C. Natronlösung mit 0,282 multiplicirt, giebt die Menge der im untersuchten Oele enthaltenen Fettsäure.

Diese leicht ausführbare Bestimmungsmethode gestattet den Grad der Ranzigkeit von Speiseöl festzustellen und ohne der Werthschätzung durch den Geschmack zu bedürfen, mit Zahlenangabe über deren verschiedene Qualität zu entscheiden. Durch dieses Verfahren lassen sich leicht die Mängel der Brennöle erkennen, da sie mit der Gegenwart von Fettsäuren zusammenhängen, welche auf sehr ungünstige Weise ihre Leuchtkraft beeinflussen. Auch vermag man auf diesem Wege leicht zu erkennen, ob der Fettsäuregehalt der Maschinenöle nicht gewisse Grenzen überschreitet, da man wohl erkannt hat, dass durch Fettsäuren das Schmiervermögen bedeutend abnimmt und überdies die sich reibenden Metalltheile von ihnen angegriffen werden. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome II. pag. 501.*) C. Kr.

**Die Passivität des Eisens** bildete neuerdings wiederholt den Gegenstand der Versuche von Varennes, dessen frühere Beobachtungen wir im Archiv der Pharmacie, Mai 1880, pag. 395, mitgetheilt haben und aus welchen wir ersahen, dass diese Passivität durch eine um das Eisen sich bildende Gashülle entsteht. Diese Passivität hängt bis zu einem gewissen Grade von der physischen Beschaffenheit des zum Versuche benutzten Eisenstückes ab. — Dem Eintritt der Passivität geht immer eine verschieden lang dauernde chemische Einwirkung voraus. Taucht man z. B. einen Stab von gewöhnlichem Eisen in Salpetersäure von 42° B., so erfolgt sofort eine stürmische Entwicklung von Stickoxydgas, die Oberfläche des Metalls verdunkelt sich durch Gasblasen, nach Verfluss eines Zeitraumes von 3—20 Secunden jedoch wird die Metalloberfläche plötzlich glänzend und die Entwicklung hört auf. Diese Erscheinung ist am besten mit dem Silberblick zu vergleichen. Bringt man mit gehöriger Vorsicht das Metall, welches diese Einwirkung erlitten hat, in verdünntere Säure, so erfolgt keine Einwirkung.

Derselbe Versuch kann mit Salpetersäure von weniger als 42° B. wiederholt werden, doch fand der Verf., dass man mit der Verdünnung nicht unter 35° B. gehen darf. Denn ist diese Grenze überschritten, so entsteht eine Zeit lang Gasentwicklung, welcher jedoch bald ein Aufhören aller chemischen Einwirkung folgt, wobei

die metallische Oberfläche sich wieder aufhellt, dieser Zustand ist jedoch nicht von Bestand, denn bald beginnt die Einwirkung aufs neue an einem Punkte des Metalls, verbreitet sich über dessen ganze Oberfläche, um auf dieselbe Weise wieder wie zuvor aufzuhören und sofort sich zu wiederholen und auf diese Weise eine Art intermittirender Passivität zu bilden. Wird ein Stab nur zum Theil in concentrirte Salpetersäure gebracht, so kann auch bei ihm die Passivität erregt werden. Ein 0,22 Mtr. langer Eisenstab wurde z. B. nur bis zu 0,01 Mtr. in concentrirte Säure getaucht und dann vollständig in verdünnte Säure versenkt, ohne von ihr angegriffen zu werden, was hingegen mit der grössten Energie geschehen würde, wäre nicht vorher das Ende des Stabes in concentrirte Säure getaucht worden. Die Passivität ist wenig beständig; es genügt in der Regel eine kleine Bewegung des Stabes, um die Einwirkung kräftig beginnen zu lassen; die Passivität zeigt sich um so geringer, je verdünnter die beim zweiten Eintauchen angewendete Säure ist, je unebener sich die Oberfläche des Metalls zeigt, oder je grösser der Durchmesser des Eisenstabes ist.

Verf. erklärt sich die Erscheinung in der Weise, dass die von der anfänglichen Einwirkung erzeugten Gasblasen sich in dem Wasser der Säure lösen; da dieses Auflösungsvermögen jedoch nur ein beschränktes ist, so adhären die sich später entwickelnden Blasen am Metalle und bilden eine Hülle, deren von einer besonderen Capillarität herrührender Zusammenhang sofort durch eine dem Metall in der Flüssigkeit mitgetheilte Bewegung aufgehoben werden kann. Ist die Concentration der Säure niedriger als die oben angeführte Grenze, so entsteht die intermittirende Erscheinung in Folge der Langsamkeit der Auflösung der Gasblasen durch die grössere Wassermenge. Bei dem nur zum Theile eingetauchten Stabe breitet sich der Gasmantel anfangs nur über die von der concentrirten Säure betroffene Strecke aus; ist er jedoch einmal gebildet, so haftet er vermöge der Einwirkung der Capillarität an dem Metall und bewirkt eine Anziehung auf die Gasblasen, welche sich in der verdünnten Säure bilden, in welche man das Metall bringt, und so kann sich die anfänglich durch das Eintauchen in concentrirter Säure, wenn auch nur auf 0,01 Mtr. erstreckende Passivität, auf den ganzen in verdünnte Säure eingesenkten Stab ausdehnen. Wird passives Eisen, ohne es zu bewegen, in verdünnte Säure von verschiedener Stärke gebracht, so finden wir bei Säuren von:

34° B.	ein	Aufhören	der	Passivität	nach	11	Tagen,
32° B.	-	-	-	-	-	5	-
30° B.	-	-	-	-	-	32	Stunden,
28° B.	-	-	-	-	-	26	-
25° B.	-	-	-	-	-	24	-
20° B.	-	-	-	-	-	12	-



Wird das passive Eisen im luftleeren Raume der Einwirkung verschieden starker Säuren ausgesetzt, so sehen wir bei Säuren von

34° B.	ein Aufhören der Passivität bereits nach 18 Stunden.
32° B.	- - - - - 16 -
30° B.	- - - - - 13 -
28° B.	- - - - - 10 -
25° B.	- - - - - 9 -
20° B.	- - - - - 7 -

Ausserdem von dem Verf. in besonders construirtem Apparate angestellte Versuche, um auf synthetischem Wege die Passivität des Eisens zu erzeugen, indem er dasselbe bei längerem Verweilen in Stickoxydgas einem Drucke von einigen Atmosphären aussetzte, bedürfen noch, nach passender Veränderung der experimentellen Ausführung, weiterer Beobachtungen. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XX. pag. 240.* C. Kr.

**Phenol, welches sich im thierischen Bau normal findet**, ist, wie Engel neuerdings entwickelt, ein Product der Verdauung durch die Bauchspeicheldrüse von eiweisshaltigen Stoffen und der Verwesung derselben in den Eingeweiden. Versuche zeigten, dass bei Fäulniss eiweisshaltiger Körper an der Seite von Indol auch Phenol und analoge Verbindungen sich bilden. Hierbei erschien das Phenol zuerst gegen den sechsten Tag unter den Fäulnissproducten und vermehrte sich in demselben Maasse, in dem sich das Indol verminderte. Andererseits wurde constatirt, dass diese Fäulnisserscheinungen sich ebenso in den Eingeweiden zeigen und dass sie dort einen viel schnelleren Verlauf nehmen, wie an freier Luft.

Einnahme von Tyrosin erzeugt eine Vermehrung von Kaliumphenylsulfat im Harn. Es entsteht also unstreitig hierbei Phenol in Folge der Zersetzung des Tyrosins im thierischen Körper. Auch Benzin oxydirt sich, wenn es eingenommen wird, und giebt Phenol. Ein Theil des so gebildeten Phenols wird durch die Excremente ausgeschieden; ein anderer Theil wird in den Eingeweiden absorbiert, verbindet sich in dem Circulationsstrome mit allen gebildeten Sulfaten der Alkalien, die sich dort finden und wird durch den Harn als Kalium- oder Natrium-Phenylsulfat ausgeschieden. Kommt eine etwas starke Menge Phenol in den Organismus, so erleidet dieselbe eine theilweise Oxydation. Wie das Benzin im thierischen Körper sich in Phenol umwandelt, ebenso fixirt Phenol theilweise Sauerstoff, indem es Hydrochinon und Pyrocatechin bildet, welche in den Harn übergehen. Diese Verbindungen bräunen sich in alkalischer Lösung an der Luft, welche Eigenthümlichkeit das öfters beobachtete Auftreten von braunem Harn bei der Behandlung von Wunden mit Phenol erklären dürfte. Baumann zeigte bekanntlich,

dass das Phenol im thierischen Körper sich mit Schwefelsäure vereinigt und in den Harn als Kalium- oder Natrium-Phenylsulfat übergeht. Baumann empfiehlt daher Natriumsulfat als wirksamstes Gegengift für Phenol, welches mit demselben das unschädliche Natriumphenylsulfat bildet und durch den Harn aus dem Körper entfernt wird. Um die Gegenwart von Phenol im Harn nachzuweisen, wird derselbe mit 5 % Schwefelsäure versetzt und destillirt. Die Säure zerlegt das im Harn enthaltene Kaliumphenylsulfat, das freigeordnete Phenol geht mit dem Destillat über und lässt sich leicht in demselben durch seine blaue Färbung mit Eisenchlorid, oder durch den weissen krystallinischen Niederschlag von Tribromphenol mit Bromwasser auch in kleinster Menge nachweisen. Die normale Menge Phenol, welche ein Mensch, der gemischte Nahrung zu sich nimmt, in 24 Stunden absondert, beträgt durchschnittlich 0,015 g. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XX. p. 230.*)  
C. Kr.

### Ueber den Gefrierpunkt alkoholhaltiger Flüssigkeiten

sagt Raoult, eine Mischung von Alkohol und Wasser erstarre bei einer immer niedriger werdenden Temperatur mehr und mehr, werde jedoch niemals vollständig fest. Das hierbei zwischen 0° und -30° gebildete Eis besteht aus Wasser, welches nur mechanisch Spuren von Alkohol eingeschlossen enthält. Die Bestimmung des Gefrierpunktes bietet Schwierigkeit, da die Mischungen noch bei einer niedrigeren Temperatur flüssig bleiben, als ihr wirklicher Gefrierpunkt eigentlich liegt, auch verändert sich die Mischung selbst beim Erstarren, so dass die Temperatur, bei welcher dies stattfindet, in gleichem Maasse sinkt und eine grössere Flüssigkeitsmenge gefriert. Zur genauen Ermittlung des Gefrierpunktes wurde in die erkältete Alkoholmischung ein Eisendraht eingeführt, an dessen Oberfläche einige Eistheilchen hängen, die von einem andern Theile derselben Mischung herrühren, welcher in einem besonderen Proberöhrchen durch eine Kältemischung zum Gefrieren gebracht worden war. Lösen sich diese Theilchen ab und verschwinden, so ist die Probeflüssigkeit noch nicht an ihrem Gefrierpunkt angelangt, bleiben sie jedoch bestehen, vergrössern sich und bilden leichte Eisplättchen, welche, sich vermehrend, in der Mischung schwimmen, so ist der Gefrierpunkt erreicht oder überschritten. Zwischen den Temperaturen dieser beiden Erscheinungen liegt der wahre Gefrierpunkt und lässt sich so durch Versuche genau feststellen.

Verf. ermittelte bei einer Reihe verschiedengradiger, von ihm auf das genaueste selbstgemachter Alkoholmischungen den Gefrierpunkt und ergänzte die gefundenen Resultate durch das Interpolations-Verfahren zu Tabellen, in denen er aus dem gefundenen Gefrierpunkt den Alkoholgehalt der Lösungen erschen kann. Bei

Lösungen, welche aus mehr als 51 Alkohol auf 100 Wasser gebildet sind, zeigt sich keine Regelmässigkeit mehr in der Zahlenzunahme, was eine Aenderung in der Natur des gebildeten Eises anzudeuten scheint. In dem Maasse als die Menge des Eises zunimmt, steigert sich die Alkoholzunahme in dem flüssig gebliebenen Theile der Mischung, so dass auch hierauf aus dem Gefrierpunkte geschlossen werden kann. Verf. bestimmte auf dieselbe Weise den Gefrierpunkt verschiedener vergohrener Flüssigkeiten und fand, dass derselbe bei Wein, Bier etc. immer ein wenig niedriger liegt, als jener von einfachen Alkoholmischungen mit Wasser, was jedenfalls die in ersterem enthaltenen Säuren und Salze bedingen.

Der Alkoholgehalt des flüssig gebliebenen Restes in theilweise gefrorenen gegohrenen Flüssigkeiten hängt von der Schlusstemperatur ab und nicht von dem eigentlichen Gefrierpunkt. Alle gegohrenen Flüssigkeiten besitzen, wenn sie bei gleichniedriger Temperatur gefroren sind, in ihrem flüssiggebliebenen Theile genau denselben Alkoholgehalt, was Verf. durch Versuche bestätigte.

Es lässt sich also dem Wein und andern gegohrenen Flüssigkeiten Wasser als Eis entziehen und so der nicht gefrorene Theil auf einen mehr oder minder hohen Concentrationsgrad bringen. Die Kenntniss hiervon dürfte öfters von Vortheil sein, um so durch eine bestimmte Temperaturerniedrigung eine Flüssigkeit von genau vorher berechnetem Gehalte zu gewinnen. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XX. pag. 217.*) C. Kr.

### Ueber den Gefrierpunkt alkoholischer Flüssigkeiten.

Wasser und Alkoholmischungen erstarren niemals vollständig, das entstandene Eis bildet meistens sehr feine Blättchen, welche durch Capillarität mehr oder weniger von der alkoholischen Flüssigkeit zurückhalten.

Um so tiefer die Temperatur liegt, wo die Erstarrung beginnt, um so grösser ist der Alkoholgehalt der Mischung.

Raoult stellte folgende Tafel auf.

Temperatur, bei welcher die Eisbildung anfängt	Alkoholgewicht in %.	Alkoholvolumen in %.
0,0°	0,00	0,0
0,5	1,32	1,6
1	2,65	3,2
1,5	3,97	4,8
2,0	5,50	6,3
2,5	6,62	7,8
3,0	7,95	9,2
3,5	9,27	10,6
4	10,60	11,8

Temperatur, bei welcher die Eisbildung anfängt.	Alkoholgewicht in %.	Alkoholvolumen in %.
4,5 <sup>0</sup>	11,90	13,1
5,0	13,00	14,2
6,0	15,30	16,4
7,0	17,80	18,7
8,0	19,80	20,4
9,0	21,90	21,9
10,0	23,60	23,3
12,0	27,60	26,4
14,0	31,30	29,1
16,0	35,10	31,3
18,0	39,00	33,8
20,0	42,80	36,1
22,0	46,60	38,3
24,0	50,60	40,0
26,0	54,80	41,6
28,0	59,20	43,7
30,0	64,60	46,1
32,0	70,00	47,9.

Nach dieser Tafel kann der Titer einer Mischung Alkohol und Wasser aus dem Erstarrungspunkte beurtheilt werden.

Gegohrene Flüssigkeiten erstarren immer bei einer etwas tieferen Temperatur, als Mischungen aus Alkohol und Wasser.

	Alkoholmenge nach Volumenprocenten.	Gefrierpunkt.	Gefrierpunkt einer Mischung Alkohol und Wasser von demselben Titer.
Apfelwein . . .	4,8	2 <sup>0</sup>	1,5 <sup>0</sup>
Bier . . . . .	6,3	2,8 <sup>0</sup>	2,0 <sup>0</sup>
Rothwein . . .	6,8	2,7 <sup>0</sup>	2,2 <sup>0</sup>
Weisswein . . .	7,0	3,0 <sup>0</sup>	2,3 <sup>0</sup>
Beaujolais . . .	10,3	4,4 <sup>0</sup>	3,4 <sup>0</sup>
Roth Bordeaux .	11,8	5,2 <sup>0</sup>	4,0 <sup>0</sup>
- Burgunder . .	13,1	5,7 <sup>0</sup>	4,5 <sup>0</sup>
- Roussillon . .	15,2	6,9 <sup>0</sup>	5,5 <sup>0</sup>
Marsala . . . .	20,7	10,1 <sup>0</sup>	8,1 <sup>0</sup> .

(*Répertoire de Pharmacie*. No. 6. 1880. p. 257.)

Bl.

**Ueber die Harnstoffbestimmung durch unterbromigsames Natron** sagt Méhu, dass, weil bekanntlich das unterbromigsaure Alkali aus dem zuckerhaltigen Harn eine grössere Menge Stickstoff frei macht, als aus dem nicht zuckerhaltigen, nothwendigerweise diesem Einflusse bei der Bestimmung des Harnstoffs im zuckerhaltigen Harn Rechnung getragen werden müsse. Man könne

einstheils das aus dem Harn erhaltene Volum des Stickstoffs mit jenem vergleichen, welches eine gleiche Menge wässriger Lösung von gleichem Gehalt an Harnstoff und reiner Glucose geben würde. Man kann aber auch und in allen Fällen noch viel leichter den Harn genügend mit Zucker beladen (dem zehnfachen Gewichte des Harnstoffs), so dass das unterbromigsaure Natron allen Stickstoff des Harnstoffs frei macht. Dieses letztere Verfahren zieht Méhu vor. Das Volum des gesammelten Stickstoffs enthält auch die kleine aus der Harnsäure, dem Kreatinin und einigen andern unbestimmten stickstoffhaltigen Producten gewonnene Stickstoffmenge. Diese geringe Vermehrung wird zum Theil durch die Löslichkeit des Stickstoffs in der Flüssigkeit ausgeglichen und erscheint dem Verf. der entstandene Fehler nicht grösser als 1 %. Das Auffinden eines beständigeren Reagens erscheint auch ihm wünschenswerth. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 410.*) C. Kr.

**Zur Bestimmung des Handelswerthes der bituminösen Kalksteine**, welche die Industrie zur Herstellung bituminöser Kitte und Macadam benutzt, befolgt Kienlen folgende Methode, durch welche er rasch hinreichend genaue Resultate erhält. Er benutzt hierbei eine etwa 50 Ctm. lange und 20 — 25 Mmtr. weite, an ihrem oberen Ende mit eingeschliffenem Glasstopfen verschliessbare Glasröhre, welche unten sich verengert, dann sich eiförmig ausbaucht, spitz zuläuft und mit einem Glashahn versehen ist. In die olivenförmige Erweiterung bringt man Glaswolle oder gut ausgewaschenen und geglühten Asbest, füllt dann nach und nach bis zu  $\frac{2}{3}$  ihrer Höhe die Glasröhre mit aufeinander folgenden Schichten von 10 g. des zu analysirenden Gesteines und gestossenem Glase. Hierauf giesst man zum Erschöpfen 50 C.C. einer Mischung aus gleichen Volumtheilen reinen Schwefelkohlenstoffs und krystallisirbaren Benzins und hält die Röhre durch ein Stativ in vertikaler Lage. Nach einer Digestion von 1 Stunde lässt man nach Entfernung des oberen Stopfens die mehr oder minder dunkelgefärbte Lösung durch den Hahn in ein Kölbchen abfliessen. Dieses Aufgiessen und einstündige Digeriren mit je 50 C.C. der Mischung wird so oft wiederholt, bis dieselbe ungefärbt abfließt, was mit 3 Digestionen in der Regel erreicht ist. Die vereinigten Lösungen werden vorsichtig abdestillirt und sobald der Rückstand vollkommen trocken, der Kolben mit ihm gewogen, hierauf gelöst, der leere Kolben zurücktarirt und dann der gefundene Gewichtsüberschuss mit 10 multiplicirt, um so den Procentgehalt an bituminöser Materie zu erhalten.

Verf. fand davon in verschiedenen Proben bituminösen Kalkes von Lobsann im Elsass 12 — 16 % und in gewissen vulkanischen Gesteinen der Auvergne gegen 24 %. Oefters enthalten die bitu-

minösen Gesteine Schwefelkies, was ihren Werth sehr verringert, da nicht allein hierdurch die Geräthe beim Verarbeiten stark abgenutzt werden, sondern auch das Fabrikat in seiner Güte sehr beeinträchtigt wird. Da schwefelkieshaltige Asphalte an der Luft rasch zerfallen, so weist das Wege-Amt in Paris alle Producte zurück, deren Schwefelgehalt bis auf 5 % steigt. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 459.*) C. Kr.

**Ueber die Durchlöcherung von Zinkreservoirten und das Angegriffenwerden der Bleirohre durch Wasser** sagt Rogues, dass man schon oft bemerkte, wie Zinkreservoirte mit der Zeit von Stelle zu Stelle angefressen und zuletzt durchlöchert wurden, während sich zu gleicher Zeit schmutzig aussehende Ablagerungen bildeten, welche durch die Analyse als giftige Metalle in beträchtlicher Menge enthaltend erkannt wurden. Die angegriffenen Stellen zeigten sich auffallend scharf begrenzt, so dass es fast aussah, als wäre die Oberfläche bis auf einige zerstreute Stellen durch einen Firniss geschützt gewesen.

Der Verf. nimmt an, dass hier neben chemischer Einwirkung auch der elektrische Strom mitthätig war, welcher sich zwischen den mehr oder minder stark legirten Theilen des Metalles bildet. Wirkt Wasser auf ganz reine Metalle (Zink, Blei, Kupfer), so bemerkt man ein sehr schwaches Angegriffensein derselben. Dieses nimmt sofort zu, wenn man mehrere Metalle dazu bringt und beobachtet man dann ein Uebertragen der Metalle aufeinander, weil dann zur chemischen Einwirkung die der Elektricität hinzutritt. Verf. schliesst aus den von ihm in dieser Richtung angestellten Versuchen, dass Zink, Blei und Kupfer von gewöhnlichem Wasser, sowie von Salzlösungen (Chlorüren und Bicarbonaten) überhaupt nur langsam angegriffen werden. Der Angriff wird viel lebhafter, wenn mehrere Metalle zugegen sind. Gegenwart von stickstoffhaltigen Materien, vorzüglich von Ammoniak, erhöhen diese Wirkung, besonders bei Zink. Sauerstoff bewirkt indessen die stärksten Erscheinungen, besonders an dem Theil der Reservoiroberfläche, wo die Berührung bald mit Luft, bald mit Wasser stattfindet. Der untersuchte Bodensatz bestand grösstentheils aus Carbonaten und Silicaten. Hundert Theile einer Probe desselben enthielten:

Zinkoxyd . .	5,00.
Bleioxyd . .	2,01.
Kupferoxyd .	Spuren.

Eine zweite Probe aus demselben Reservoir, nachdem dasselbe längere Zeit leer und der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt gewesen war, ergab:

Zinkoxyd . .	11,56.
Bleioxyd . .	5,85.
Kupferoxyd .	Spuren.

Verf. empfiehlt deshalb, das Zink zu Reservoiren immer so viel als thunlich rein zu nehmen und an Stellen, wo Ammoniak zugegen ist, Zink wennmöglich ganz zu vermeiden. Verzinnte Bleirohre zeigen analoge Erscheinungen, so dass Verf. bei Untersuchung von Bodensätzen, die sich in Reservoiren fanden, welche mit angegriffenen Bleiröhren gespeist waren, einen Gehalt von 0,027% Bleicarbonat nachweisen konnte. In mit solchen Röhren gespeisten Kesseln hatte sich das Blei so angesammelt, dass die Untersuchung 0,98% Bleioxyd und Spuren von Kupferoxyd auffand. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. p. 499.*)  
C. Kr.

**In der Moosbeere,** *Vaccinium macrocarpon*, suchte Ferdinand vergeblich nach Aepfel-, Bernstein-, Wein- und Oxalsäure. Die Prüfung auf Citronensäure geschah in folgender Weise: Der gekochte Saft der Beeren wurde heiss mit kohlensaurem Kalk und Lösung von Kalkhydrat gesättigt, auf ein Filter gebracht, der Niederschlag gut mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Dann wurde er mit kaltem Wasser behandelt, filtrirt und zu Theilen des Filtrats zugesetzt a) Chlorcalcium: beim Kochen entstand ein weisser Niederschlag; b) Silbernitrat: ein weisser Niederschlag, der nach langem Kochen schwarz wurde; c) mit einigen Tropfen Lösung von hypermangansaurem Kali gemischt, beim Erhitzen trat keine Reduction des Kalisalzes ein; d) zu dem Rest des Filtrats Kalkhydratlösung im Ueberschuss, erst beim Kochen entstand ein weisser Niederschlag, der sich beim Erkalten theilweise wieder löste. Diese Reactionen erweisen die Anwesenheit der Citronensäure.

Um ihren Procentgehalt zu bestimmen, wurde der Saft von 100 g. Beeren wie oben mit kohlensaurem Kalk und Lösung von Kalkhydrat behandelt. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlags wurde das Filtrat mit mehr als dem gleichen Volumen Alkohol gemischt, wieder filtrirt und der resultirende Niederschlag von citronensaurem Kalk bei einer 149° C. nicht übersteigenden Wärme getrocknet. Der so erhaltene wasserfreie citronensaure Kalk wog 2,094 g. Die Citronensäure darin berechnet sich zu 1,41 g.

Es wurde ein Versuch gemacht, durch Decinormal-Kalilösung die Menge freier Säure im Beerensaft zu bestimmen, aber obgleich die Farbe der Flüssigkeit sich änderte, wenn alkalisch, so war die Aenderung so allmählich, dass kein Resultat erhalten werden konnte. Aus demselben Grunde gab auch Lackmuslösung kein Resultat. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 294 — 296.*)  
R.

## C. Bücherschau.

---

Lehrbuch der organischen Chemie von Professor Dr. J. Lorscheid, Rektor der höheren Bürgerschule zu Eupen. Herder'sche Verlagsbuchhandlung zu Freiburg im Breisgau.

Wir hatten bereits vor 3 Jahren Gelegenheit (dies Archiv 11, 95), die zweite Auflage von Lorscheids organischer Chemie zu besprechen, welche jetzt in dritter Auflage vor uns liegt. Wir können uns deshalb heute darauf beschränken, auf jene ausführlichere Besprechung hinzuweisen und nur einfach zu constatiren, dass die damals anerkannten Vorzüge des Werkes auch der neuen Auflage innewohnen und dass die in der Zwischenzeit gemachten grossen Fortschritte und Entdeckungen im Gebiete der organischen Chemie, soweit es ein solches kurzes, auf 270 Seiten gr. 8° zusammengedrängtes Lehrbuch zuliess, gebührend berücksichtigt sind. Einzig die Eintheilung des Werkes ist eine etwas andere geworden, indem der Verfasser den gesammten Stoff in folgende 4 Abtheilungen ordnet.

- I. Fettkörper und verwandte wasserstoffärmere Verbindungen.
- II. Aromatische Verbindungen.
- III. Cyanverbindungen.
- IV. Verbindungen unbekannter Constitution.

Den Schluss bildet ein Anhang über die Analyse und Synthese organischer Verbindungen und über die chemischen Vorgänge im Thier- und Pflanzenkörper und endlich van't Hoff's Anschauungen über die Structur der Materie.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

---

Katechismus der Chemikalienkunde. Eine kurze Beschreibung der wichtigsten Chemikalien des Handels von Dr. ph. Gustav Heppe. Leipzig, Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber. 1880. Preis 2 Mark.

Vorliegendes Werkchen bildet die No. 96 der illustrierten Katechismen obiger Verlagshandlung, giebt einen kurzen Abriss der Chemikalienkunde in merkantilischer Hinsicht, Beschreibung der Eigenschaften der gebräuchlichsten chemischen Präparate u. s. w. Das Werkchen, welches sich wohl nicht an die Chemiker und Pharmaceuten wendet, sondern an das grössere Publikum und in primis an die jungen Drogisten, dürfte diesem Zwecke gut entsprechen.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

---

Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers zugleich mit Berücksichtigung der Brauchbarkeit für gewerbliche Zwecke und der Reinigung von Abfallwasser nebst einer Anleitung zur Prüfung des Wassers. Für Behörden, Aerzte, Apotheker und Techniker veröffentlicht von Dr. E. Reichardt, Professor in Jena. Vierte, sehr vermehrte und ergänzte Auflage. Mit 33 Holzschnitten und 2 lithogr. Tafeln. Verlag der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S. 1880.

Es sind fünf Jahre her, seit die dritte Auflage des vorgenannten Werkchens erschienen ist und es mochte trotz dessen vorzüglicher Brauchbarkeit fraglich



erscheinen, ob bei der von allen Seiten in die Hand genommenen literarischen Bearbeitung gerade dieses Feldes der practischen Chemie und Gesundheitspflege eine weitere Auflage so bald folgen würde. Um so erfreulicher ist es heute, nicht nur diese vierte Auflage überhaupt vor sich zu sehen, sondern ihr zugleich in stattlicherem Gewand und stark angewachsenem Umfange — sie umfasst jetzt 170 Seiten — zu begegnen. Die Autorität des Herrn Verfassers auf dem von in Rede stehenden Buche behandelten Gebiete ist in den jüngsten Jahren so allseitig anerkannt worden, dass es in der That nicht befremdet, sondern nur einer im Voraus gehegten Erwartung entspricht, dass wir hier ein Werk erhalten haben, welches seine Aufgabe in erschöpfender und die allerneuesten Forschungsergebnisse verwerthender Weise löst. Die Wahl des Materiales sowohl hinsichtlich des Quellwassers als des Trink- und Flusswassers bei Verfolgung sanitärer Zwecke wird angegeben, und, nachdem Füllung und Sammlung der Wasserproben beschrieben, an der Hand der Schlussfolgerungen, welche die Wiener Wasserversorgungscommission seiner Zeit als das Ergebniss ihrer umfassenden Arbeiten in zehn Sätzen publicirt hat, gezeigt, welche Schlüsse aus den Resultaten der chemischen Untersuchung eines Wassers hinsichtlich seiner Verwendbarkeit für bestimmte Zwecke gezogen werden dürfen. Zusammengenommen mit der sich hieran knüpfenden Erörterung über Werth und Gebrauch der Grenzzahlen bildet dieses Kapitel einen der wichtigsten Abschnitte, denn man gewinnt aus dem Studium seines Inhaltes nicht allein eine feste Grundlage für ein etwa verlangtes Gutachten über die Brauchbarkeit eines Wassers, sondern es finden sich darin auch werthvolle Angaben über den engsten Rahmen, innerhalb dessen sich eine Wasseranalyse in bestimmten Fällen ohne Beeinträchtigung des Endresultates bewegen kann — für den Practiker gewiss höchst wichtig.

Die Kapitel über Beziehungen der Gebirgsformation zu dem Wasser der Quellen und Brunnen, die mit Beispielen aus Jena belegten Veränderungen des Wassers der Quellen und Flüsse in verschiedenen Zeiten des Jahres tragen ebenso glücklich zur allseitigen Beleuchtung des Gegenstandes bei, diejenigen über die durch zahlreiche gute Illustrationen verdeutlichte mikroskopische Prüfung des Wassers und seines Abdampfdruckstandes auf Salze und Organismen, über die Art der Verunreinigung der Pumpbrunnen durch Leichenfelder, über die Wärme der Quellen, über die Wahl des Wassers und der Röhren für Wasserleitungen.

Besonders den Techniker und Sanitätsbeamten wird in hohem Grade interessiren, was der Verfasser fernerhin über mechanische und chemische Reinigung des gewöhnlichen und gewerblichen Abfallwassers, sowie über die eventuelle fernere Verwerthung des Abgeschiedenen mittheilt, während dem als Chemiker functionirenden Apotheker hauptsächlich der Abschnitt XI. willkommen sein wird, welcher auf 30 Seiten eine ebenso klare als erschöpfende Anleitung zur genauen physikalischen und chemischen Untersuchung des Wassers giebt unter eingehender Beschreibung der geeigneten Apparate, sowie der Herstellung und der Anwendung der in Gebrauch gezogenen Titrirflüssigkeiten.

Angesichts dieser gewissenhaften Berücksichtigung der Interessen und Wünsche aller der Kreise, für welche Wasserbeurtheilung Wichtigkeit besitzt, kann es nicht ausbleiben, dass die vorliegende neue Auflage dem Werke zu den vielen alten noch zahlreiche neue Freunde erwerben wird.

Heidelberg, im August 1880.

Dr. *Vulpinus*.

#### Druckfehler.

S. 96 Z. 14 v. Oben und S. 99 Z. 10 v. unten lies Beckurts statt Beckarts, S. 99 Z. 11 v. Oben Pattinson statt Pateinson, S. 102 Z. 17 v. Oben Kaliumchlorat statt Kalium-Chlorat, S. 96 Z. 16 v. Oben der statt den.





*Dr. Friedr. Wilms*

# ARCHIV DER PHARMACIE.

14. Band, 5. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

**Friedrich Wilms.**

Nekrolog.

Am 14. April dieses Jahres wurde zu Münster i/W. ein Fachgenosse zu Grabe geleitet, dem die intelligenten Elemente der Stadt — sowohl Civil wie Militair — in seltener Vollzähligkeit die letzte Ehre erwiesen, ein Mann, der durch sein rastloses, wissenschaftliches, gemeinnütziges Streben und Schaffen, durch seine Uneigennützigkeit und Biederheit die allgemeinste Hochachtung sich zu erwerben verstanden hat.

Friedrich Heinrich Wilms wurde am 7. Mai 1811 zu Schwerte an der Ruhr im Kreise Dortmund geboren. Sein Vater, Adolph Wilms, war daselbst Landwirth. Den Schulunterricht erhielt er in der Rektorschule seiner Vaterstadt, wurde aber vom 7. Jahre seines Alters ab von seinem Taufpathen, einem älteren aMeinstehenden Herrn, dem Hofrath, Dr. med. und evangelischen Pastor Bährens zur ferneren Erziehung ins Haus aufgenommen und von diesem noch in Latein, Mathematik und Naturwissenschaften privatim unterrichtet. Die geistvolle Art, in welcher dies geschah, war zunächst Veranlassung, dass Wilms dem Apothekerfache sich zu widmen entschloss. Vielleicht wirkte hierzu auch der Umstand mit bei, dass sein Vater nicht glaubte die Kosten eines akademischen Studiums bestreiten zu können, ohne die vier jüngeren Geschwister von Wilms zu benachtheiligen.

Dem damaligen Brauche gemäss trat dann derselbe, nach kaum zurückgelegtem fünfzehnten Lebensjahre Ende April 1826 bei dem Apotheker Schnapp zu Hamm in die Lehre. Bald nachher lernte

der dort lebende Oberförster a. D. v. Pfuhl, welcher seine Mussestunden der Botanik widmete, den neuen Eleven in seiner Neigung für diese Wissenschaft kennen, und gestattete demselben, ihn bei seinen Excursionen in den Sommermonaten von 5 — 8 oder 9 Uhr früh begleiten zu dürfen, wozu der Lehrprinzipal gern seine Zustimmung gab. Durch eine solche Anregung wurde die Vorliebe für das Studium der Pflanzenkunde bei Wilms nicht wenig gefördert. Mit v. Pfuhl blieb er noch eine Reihe von Jahren hindurch bis zu dessen Tode in freundschaftlicher Korrespondenz und botanischem Verkehr. Nach Beendigung der Lehre bewog ihn sein Principal, noch ein Jahr als Gehülfe zu bleiben, dann übernahm er, 1831, eine Gehülfenstelle in Münster, welche ihm sein Erzieher und Lehrer, Dr. Bährens, bei dem damaligen Medicinalassessor Dr. Herold vermittelt hatte. In Münster blieb Wilms sechs und ein halb Jahre als Gehülfe und widmete sich während dieser Zeit, mit Hülfe der Sammlungen der Akademie und des reichhaltigen botanischen Gartens, der insbesondere ihn wohl so lange hier fesselte, dem Studium der pharmaceutischen Hülfswissenschaften. So vorbereitet, bezog er, Herbst 1835, die Universität Berlin, hörte während des Wintersemesters 1837/38 die Collegia von Link, Kunth, Klug, H. Rose, Dove, Magnus und Schubarth, sowie ein Privatissimum bei Lucae, und absolvirte bereits im folgenden Frühjahr die Staatsprüfungen mit dem Prädicate „sehr gut.“

Unmittelbar darauf, Anfang Mai 1838, erhielt Wilms eine Stelle in der Kgl. Schlossapothek zu Berlin, welche er vier Jahre hindurch inne hatte. Um diese Stelle hatten sich eine Anzahl Concurrenten, theils mit namhafter Fürsprache bei Wittstock, beworben, doch dieser, welcher Wilms beim Practicum in der Arbeit beobachtet hatte, offerirte ihm ohne jede Empfehlung die Stelle. Wittstock war anerkannt einer der tüchtigsten Apotheker, sein Einfluss als nächster Vorgesetzter war für Wilms in dessen pharmaceutischer Ausbildung von Bedeutung, umsomehr, als letzterer sich auch dabei Wittstock's Wohlwollen und Freundschaft erwarb, welche dieser ihm bis zu seinem Tode bewahrte.

Bei dem Ausscheiden aus der Schlossapothek wurde Wilms von dem Vorstande dieses Instituts, dem Oberhofapotheker Lange und Hofapotheker Wittstock, sowie von der Königlichen Hofapotheken-Kommission, zu welcher damals der Prof. H. Rose und der erste Leibarzt Sr. Majestät des Königs, Dr. v. Wiebel, gehörten, mit einem rühm-

lichen Zeugniß entlassen. Wilms kehrte darauf, April 1842, wegen schwerer Erkrankung seines Vaters in die Heimath nach Schwerte zurück. Eine Musse von wenigen Monaten benutzte er dort insbesondere zum Ordnen seiner damals schon nicht unbedeutenden botanischen Sammlung, und übernahm alsdann, October 1842, die Verwaltung der Henck'schen Apotheke in M.-Gladbach, Regierungsbezirk Düsseldorf. Von dort wurde er durch die Kgl. Regierung zu Arnsberg abberufen, um die Verwaltung und ordnungsmässige Herstellung der Apotheke in Schwerte zu übernehmen, welche trotz mehrfacher Nachrevisionen immer schlechter geworden war.

Wegen seiner verdienstlichen Leistungen in der Kgl. Schlossapotheke, welche dem Kultusministerio direkt untergeordnet ist, war Wilms von letzterem an das Oberpräsidium von Westfalen, beziehentlich die Königl. Regierung zu Arnsberg für eine der zu ertheilenden neuen Apothekenconcessionen empfohlen worden, und erhielt denn auch in dieser Beziehung während seines Aufenthaltes in Gladbach und Schwerte Anerbietungen. Er glaubte jedoch dieselben ablehnen zu müssen, erst wegen der unbedeutenden Orte, die man bezeichnete, später weil er schon mit seinem früheren Principale, Dr. Herold in Münster, über den Ankauf von dessen Apotheke Unterhandlungen angeknüpft hatte. Die Ausführung dieses Vorhabens verzögerte sich jedoch durch den Umstand, dass damals durch Verordnung vom 8. März 1842 der freie Verkauf der nichtprivilegirten Apotheken inhibirt war. Es wurde ihm endlich in Folge eines Immediat-Gesuches durch Allerhöchste Kabinetts-Ordre vom 23. Juli 1845 ausnahmsweise der Ankauf mit ausdrücklicher Bezeichnung der Kaufsumme gestattet. In Folge dessen übernahm Wilms am 1. Januar 1846 das Geschäft.

Schon im folgenden Jahre wurde ihm die wissenschaftliche Aufsicht des Königl. botanischen Gartens durch den Curator der Akademie, Oberpräsidenten und Staatsminister v. Flottwell übertragen. 1848 wählte ihn der landwirthschaftliche Hauptverein für Westfalen in den Vorstand des Vereins, 1852 wurde er zum Kreisdirector des norddeutschen Apothekervereins für Münster und in demselben Jahre von dem naturhistorischen Vereine für Rheinland und Westfalen zum Vorsteher des Bezirkes Münster gewählt. Ein Jahr später erfolgte seine Ernennung zum pharmaceutischen Assessor und Mitgliede des Medicinalcollegiums für die Provinz West-

fallen. Als solcher hat er noch eine Zeit lang als Examinator für die Apotheker 2. Klasse fungirt, bis diese Examina allgemein aufgehoben wurden. Diese vielseitige Thätigkeit machte es Wilms jedoch unmöglich, das ziemlich zeitraubende Amt eines Vorstandes des botanischen Gartens länger beizubehalten, und so legte er dasselbe Ende 1853 nieder. Bei dieser Gelegenheit dankte ihm der Oberpräsident und Staatsminister v. Duesberg für seine Bemühungen um den Garten während der verflossenen sieben Jahre, und ersuchte ihn, demselben fernerhin seine Thätigkeit nichts ganz zu entziehen.

Im Herbst 1864 wählte die Generalversammlung des norddeutschen Apothekervereines Wilms in das Directorium, dem er von da ab auch nach Verschmelzung des norddeutschen mit dem süddeutschen Vereine, schliesslich als letztes Mitglied aus dem alte Regime, bis zu seinem Tode angehörte. In demselben hatte er vorzugsweise die Gehülfen-Unterstützungs- und Pensions-Kasse zu verwalten, und hat sich dabei durch Gerechtigkeit und Unparteilichkeit ausgezeichnet, ohne die Mildthätigkeit aus dem Auge zu setzen. Dass seine Verwaltung aber auch eine für die Interessen des Vereines erspriessliche und vorzügliche gewesen ist, bedarf bei dem bekannten guten Stand gerade dieser Kasse keiner besonderen Versicherung.

1865 wurde er von den derzeitigen Vorstandsmitgliedern der Hagen-Buchholz-Stiftung zur Prämürung von Gehülfenarbeiten, Dr. Bley, Dr. Meurer, Dr. Geiseler und Dr. Bucholz, an Mitscherlich's Stelle in diesen Vorstand und 1867 in die Prüfungs-Kommission der Meurer-Stiftung zur Prämürung der Lehrlingsarbeiten berufen. In beiden Kommissionen hat er sehr häufig die Arbeiten bestimmt, insbesondere botanische Themata.

Wilms war Botaniker von echtem Schrot und Korn. Er übersah nicht allein die Flora seines engeren Heimathlandes, sondern der ganzen Welt, und war sicher einer der besten Artenkenner unter den Zeitgenossen. Von der Unterstützung, welche auch die Paläontologen bei Bestimmung der einzelnen Pflanzenspecies durch seinen Scharfblick fanden, zeugt unvergänglich das grosse steinerne Buch der Natur: *Quercus Wilmsii* Hos. Aber auch die Botaniker von Fach haben mit ähnlicher Anerkennung seiner botanischen Verdienste nicht gezögert. Um seine Bemühungen für die Lichenologie Westfalens zu belohnen, belegte Professor

Körber 1865 eine neue Gattung mit dem Namen *Wilmsia* (*Parerga lichenologia* p. 406 e. s.). Der botanischen Section des westfälischen Provinzialvereines für Wissenschaft und Kunst hat Wilms seit ihrer Gründung (April 1872) präsidirt. Seiner unermüdlichen Thätigkeit hauptsächlich verdankt die Section ihre Bibliothek, ihre umfassenden Herbarien und speciell ihr Provinzialherbar. Lange vor der Zeit, in welcher das gesellig wissenschaftliche Streben in der Provinz Westfalen erwachte, war Wilms dem naturhistorischen Vereine der preussischen Rheinlande und Westfalens ein reges thätiges Mitglied. Auf keiner der grossen Wanderversammlungen dieses Vereines fehlte er; keine Versammlung verlief, auf der nicht Wilms einen belehrenden Vortrag über diesen oder jenen Gegenstand gehalten hätte, und stets waren diese Vorträge mit interessanten Demonstrationen verknüpft.

Im „Archiv der Pharmacie“, in den „Verhandlungen des naturhistorischen Vereins für die preussischen Rheinlande und Westfalen“, in der „Landwirthschaftlichen Zeitung für Westfalen und Lippe“ sowie in den „Jahresberichten des Westfälischen Provinzialvereines für Wissenschaft und Kunst“ sind zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten von Wilms veröffentlicht. Ein ausführliches Verzeichniss derselben hat der Jahresbericht der botanischen Section des westfälischen Provinzialvereines für Wissenschaft und Kunst pro 1879 auf den Seiten 17—20 gebracht, auf welchen in dieser Beziehung verwiesen werden mag. Welche Anregung er persönlich in wissenschaftlicher wie praktischer Beziehung zu geben wusste, werden diejenigen, die in näherem Verkehr mit ihm gestanden, dankbar bezeugen können.

Seinen wissenschaftlichen Bemühungen hat eine entsprechende Anerkennung von berufenster Seite nicht gefehlt. Bei Gelegenheit der Jubelfeier des funfzigjährigen Bestehens der Universität Bonn ernannte die philosophische Fakultät derselben am 4. August 1868 Wilms *honoris causa* zum Doctor, wie es in dem bezüglichen Diplome heisst: „*Summa in pharmacon qualitativis viribusque disquirendis ac recensendis assiduitate insignem nec non de Flora patria perlustranda optime meritum.*“ In demselben Jahre wurde er von seinen Mitbürgern zum Stadtverordneten Münsters gewählt, dann Herbst 1871 seitens des Cultusministers als Beirath der zur Bearbeitung der ersten Pharmacopöe für das Deutsche Reich ernannten Kommission zugezogen.



Aber nicht allein als Autorität in seinem Fache, sondern auch durch hervorragende Eigenschaften des Charakters war Wilms ausgezeichnet. Sein klarer Geist und Wille, seine allen Winkelzügen feindliche, eigennützigen Interessen im gegebenen Falle streng entgegentretende Art und Weise haben ihm im Verein mit seinem das Gemeinwohl stets höher als Sonderinteressen schätzenden Sinn zwar manchen Gegner auch unter den Fachgenossen geschaffen, andererseits aber auch die vollste Hochachtung aller Edeldenkenden und den Dank einer grossen Anzahl der verschiedensten Behörden erworben. Dabei war er durchaus wohlwollend, und bei der rein sachlichen Art und Weise, in welcher er alle Angelegenheiten behandelte, haben Städte und Verwaltungen besonders der Provinz Westfalen mit Vorliebe sein Urtheil gefordert, um seinen Rath gebeten. Durchweg zeichneten seine Gutachten durch Genauigkeit und Schärfe sich aus, und stets haben dieselben auf der Höhe der Zeit gestanden.

Unablässig war Wilms bemüht, für die Interessen des Faches, sowie für das öffentliche Wohl, insbesondere der Stadt Münster, zu wirken. Jeden wahren Fortschritt schätzte er unbefangen nach seinem Werthe, auch die Forderung des Maturitätsexamens als Vorbedingung für den Eintritt in die Pharmacie ist in mündlicher Discussion wiederholt von ihm als Grundlage einer selbstständigen Entwicklung des ganzen Faches anerkannt worden.

Eine schöne Feier war Wilms am 26. April 1876 beschieden, an welchem Tage er die Freude hatte, sein funfzigjähriges Apothekerjubiläum begehen zu können. Se. Majestät der Kaiser zeichnete ihn zu dieser Feier durch Verleihung des rothen Adlerordens aus, ausserdem wurde ihm bei dieser Gelegenheit das Ehrendiplom des Deutschen Apothekervereines zu theil.

In seiner Familie ist Wilms von schweren Schicksalsschlägen leider nicht verschont geblieben. Er war zweimal verheirathet; zuerst Februar 1846, die Gattin verlor er an einem langwierigen Brustleiden. Die zweite, 1860 eingegangene Ehe wurde 1869 durch ein rasch und tödtlich verlaufendes Kehlkopfleiden der treuen Lebensgefährtin getrennt. Fünf Kinder starben ihm im Alter unter vier Jahren, und eine erwachsene Tochter verlor er vor zwei Jahren.

Am Sonntag Abend, den 11. April 1880, in der elften Stunde erlöste der Tod ihn selbst von mehrwöchentlichem, mit grösster Geduld ertragenem Krankenlager.

Die Stadt Münster hat in Wilms ein reges und thätiges Mitglied zahlreicher gemeinnütziger Vereine, die Provinz Westfalen einen der eifrigsten und erfolgreichsten Erforscher ihrer Flora, der Deutsche Apothekerverein ein rüstig vorwärts strebendes Mitglied seines Vorstandes, die Pharmacie einen ihrer hervorragendsten Vertreter verloren. Seinen Angehörigen und Freunden, den zahlreichen Berufsgenossen, und speciell der Generation, welche er selbst mit Sorgfalt und Hingebung im Fache herangebildet, wird Wilms unvergesslich sein.

Die Theilnahme der Leidtragenden hat seinen Grabhügel mit Blumen fast überreich geschmückt, und auch der Deutsche Apothekerverein hat nicht verfehlt, durch Uebersendung eines prächtigen Kranzes das Andenken seines Ehrenmitgliedes und Direktors zu ehren.

Friede seiner Asche!

W. Lenz.

---

## Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxicologie.

Von Prof. Th. Husemann in Göttingen.

Die grosse Bedeutung, welche die innerhalb der Cadaver sich bildenden organischen Basen für die forensische Chemie besitzen, bekundet sich neuerdings in auffälligster Weise durch die seitens des italienischen Justizministers erfolgte Einsetzung einer aus namhaften Chemikern und Pharmacologen zusammengesetzten Commission zur genaueren wissenschaftlichen Prüfung der Leichenalkaloide, einen Act, der gewiss die Billigung der für die gerichtliche Chemie und Medicin sich Interessirenden finden wird, da ohne die genaueste Kenntniss der Verhältnisse der Ptomaine in gerichtlichen Fällen, wo Verdacht auf Intoxication durch verschiedene Pflanzenbasen vorliegt, ohne die Ausschliessung des Vorhandenseins eines ähnliche Reactionen zeigenden Ptomain's zu absoluter Sicherheit nicht zu gelangen ist. Man wird deshalb den Arbeiten der unter dem Vorsitze des um die Kenntniss der Ptomaine weitaus am meisten verdienten Bologneser Professors Selmi tagenden Commission den besten Erfolg wünschen und ihren Resultaten mit Spannung entgegensehen müssen.

Der italienische Minister der Justiz hat das unbestreitbare Recht der Initiative, in den auf die Ptomaïne bezüglichen Fragen Licht zu schaffen, denn seit der Erkenntniss der Thatsache, dass sich in Leichen spontan auf dem Wege der Zersetzung basische Stoffe bilden können, welche in ihren chemischen Reactionen ein gewissen Pflanzenbasen ausserordentlich nahekommendes Verhalten zeigen, haben solche Ptomaïne in italienischen Vergiftungsprocessen mehrmals eine hervorragende Rolle gespielt, und es ist mir nicht zweifelhaft, dass ohne die Selmi'schen Entdeckungen und deren Anwendung auf forensische Chemie eine Verurtheilung Unschuldiger in einzelnen Fällen eingetreten wäre.

Der am meisten besprochene Fall, in welchem italienische Sachverständige ein Cadaveralkaloïd für eine giftige Pflanzenbase ansahen, ist der durch den Tod des Generals Gibbone herbeigeführte Criminalprocess, in welchem der Bediente des Verstorbenen einer mit Delphinin oder einer delphininhaltigen Substanz bewirkten Intoxication geziehen wurde, weil die ersten Sachverständigen aus den Eingeweiden das fragliche Alkaloïd oder, wie wir uns nach dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse über das chemische Verhalten des Delphinins exacter ausdrücken müssen, das als Delphinin bezeichnete Gemenge von Pflanzenbasen der Ritterspornarten isolirt zu haben glaubten. Selmi, dem in diesem Falle ein Superarbitrium übertragen wurde, wies den ersten Sachverständigen einerseits grobe Fehler in dem eingeschlagenen Verfahren zum Nachweise der unorganischen Gifte nach, welche möglicherweise das negative Resultat der ersten Analyse in dieser Beziehung erklären können und zeigte, wie mir scheint, vollständig überzeugend, dass das vermeintliche Delphinin mit grösster Wahrscheinlichkeit als eins der von ihm zu jener Zeit schon wiederholt beobachteten und studirten Ptomaïne anzusprechen sei. Man wird zugeben müssen, dass schon an sich eine Vergiftung durch Delphinin als höchst unwahrscheinlich zu betrachten ist, weil es kaum denkbar ist, dass dies Alkaloïd, welches nur in den Händen der Chemiker sich befindet und kein medicinisch gebrauchter Stoff ist, in den Besitz des ungebildeten Angeklagten gelangen konnte; man müsste also an die Benutzung der ja im südlichen Italien wachsenden *Semina Staphidis agriae* oder andere Theile von *Delphinium Staphis agria* oder einer andern Ritterspornart denken, sei es in Substanz oder in Form daraus dargestellter Abkochungen oder

Tincturen. Ob die Giftigkeit der letzteren in den niederen Volksklassen Süditaliens bekannt ist, wissen wir nicht, möchten dies aber um so eher bezweifeln, weil der süditalienische Toxicologe S. Delle Chiaje in seinem Werke über Gifte keine einzige That-  
sache anführt, welche auf die Beobachtungen von Vergiftungen durch Delphiniumarten beim Menschen in Italien hinweist und alles, was daselbst über die Wirkung von *Staphis agria* gesagt ist, auf Angaben von Orfila und Hillefeld sich stützt. Sehen wir aber hiervon auch ganz ab, so musste es jedem Sachverständigen einleuchten, dass selbst im Falle des wirklichen Vorhandenseins einer derartigen Delphininvergiftung die sichere Isolirung des Alkaloids und die Feststellung desselben durch chemische Reactionen zu den schwierigsten Aufgaben gehörte und dass die für dasselbe angegebenen chemischen Kriterien keineswegs von solcher Bestimmtheit sind, um den Chemiker zu einem absolut sicheren Urtheil zu bestimmen. Ich will hier ganz davon abstrahiren, dass nach den neuesten Untersuchungen von Dragendorff und Marquis (1877) über die *Staphis agria*-Alkaloide die dabei in Frage kommenden Farbenreactionen nicht dem eigentlichen Delphinin, sondern einem dasselbe begleitenden Nebenalkaloide, dem Delphinoidin, angehören; denn für den practischen Gerichtschemiker bleibt es sich gleich, ob er es mit letzterem allein oder mit einem Gemenge zu thun hat, an welchem Eigenschaften und Reactionen desselben hervortreten. Die zur Charakteristik des fraglichen Alkaloidgemenges insgemein benutzten Eigenschaften und Reactionen sind nun in der That solche, dass eine Verwechslung mit einem der aus alkalischer Flüssigkeit in Aether übergehenden Ptomaine möglich ist.

Von den fraglichen Reactionen des Delphinins sind zwei, nämlich die Rothfärbung beim Erwärmen mit Phosphorsäure und die Entstehung eines braunen, von einem schmutziggrünen Hofe umgebenen Flecks beim Contact mit Schwefelsäure und Zucker nebst der Verwandlung der braunen Farbe des Flecks in Grün bei Zusatz eines Tropfen Wassers, nicht constant zu erhalten und deshalb nicht in Betracht zu ziehen, weil sie nur unter bestimmten Bedingungen hervortreten. Die schmutzigrothe Färbung beim Erwärmen mit Phosphorsäure tritt nur bei einer bestimmten Concentration der Säure und einem gewissen Temperaturgrade ein und kommt überdies mehreren Ptomainen zu; die Schwefelsäure-Zuckerreaction bedarf zu ihrem Zustandekommen des Innehaltens einer

gewissen Grenze der Zuckermenge, über welche hinaus man nicht gehen darf, wenn die Reaction nicht fehl schlagen soll.

Von den übrigbleibenden Eigenschaften würde in erster Linie der Geschmack, der als scharf, bitterlich und stechend bezeichnet wird, wobei die Bitterkeit fast ganz oder total zurücktritt, wenn das Alkaloid in geringer Menge vorhanden ist, hervorzuheben sein. Geschmacksempfindungen sind bekanntlich subjectiv sehr verschieden und eine feine Zunge schmeckt z. B. bei sehr verdünnten Strychninlösungen die Bitterkeit noch mit Deutlichkeit, wo eine nicht so feine keinen Geschmack der Lösung mehr percipirt. Ausserdem ist Delphinin ein Gemenge von verschiedenen Basen, deren Geschmack differirt; so schmeckt Delphinoïdin, dem die Farbenreactionen des Delphinins zukommen, nach Dragendorff und Marquis bitter scharf, ruft aber nicht in intensiver Weise das Gefühl der Kälte und Vertäubung auf der Zunge hervor, welches das eigentliche Delphinin erzeugt; Staphisagrin schmeckt anfangs rein bitter und ruft später dasselbe Phänomen wie Delphinin hervor. Eine Prävalenz des einen oder anderen Alkaloids im Gemenge muss dem Geschmacke des letzteren den Stempel aufdrücken.<sup>1</sup> Andererseits ist aber bezüglich der Ptomaine darauf aufmerksam zu machen, dass dieselben stets eine stechende Geschmacksempfindung erzeugen, welche in Schärfe übergeht, wenn man 2 oder 3 Tropfen concentrirter Lösung auf die Spitze der Zunge bringt.

Die hellbraune oder braunrothe, viele Stunden anhaltende Färbung, welche Delphinin mit concentrirter Schwefelsäure giebt, das rasch vergängliche Roth, welches die schwefelsaure Lösung mit Bromwasser liefert, die röthliche Färbung des Delphinins mit Fröhde's Reagens nach Dragendorff und Marquis, lauter Delphinoidinreactionen, sind völlig unzureichend, um im Falle vorhandenen Zweifels, ob bei einer gerichtlich-chemischen Analyse es sich um Delphinin oder Ptomaine handle, denselben zu lösen, denn einige Ptomaine geben mit den genannten Reagentien Farbenerscheinungen, die denen des Delphinins so überaus gleichen, dass man bei Anstellung von Parallelreactionen mit letzterem einen Unterschied wahrzunehmen ausser Stande ist. Selmi hat sich von dem letz-

---

1) Ich erwähne hier, dass einzelnen Ritterspornarten im Gegensatze zu der scharfschmeckenden Staphisagria ein nur bitterer Geschmack beigelegt wird, z. B. Delphinium Requiei.

ten Factum nicht bloss an den von ihm aus den Eingeweiden des Generals Gibbone dargestellten Ptomainen, sondern auch bei späteren Untersuchungen wiederholt überzeugt.

Selmi hat sich nicht begnügt, die Möglichkeit einer Verwechslung eines Ptomains mit Delphinin wegen der gleichen Reactionen beider in dem fraglichen Processe klar zu stellen, sondern er hat sich auch bemüht, positiv nachzuweisen, dass die aus den Eingeweiden von Gibbone extrahirte basische Substanz nicht Delphinin sei. Indem er nach neuen Reactionen des Delphinin sich umsah, fand er, dass dasselbe, in Aether gelöst und mit einer frischen ätherischen Lösung von neutralem Platintetrachlorid versetzt, eine flockige und weissliche Fällung gab, die in einem gleichen Volumen absolutem Alkohol sich nicht löste, ein Verhalten, welches übrigens auch bei anderen Pflanzenbasen statt hat. Im Weiteren ermittelte er, dass Delphinin auch mit Gold-Natriumhyposulfit ein Präcipitat bildet, was nur wenige Alkaloide thun, und dass schwefelsaure Lösung von Kupfer-Natriumhyposulfit ebenfalls einen Niederschlag giebt, der im Ueberschusse des Reagens sich wieder auflöst. Keine dieser drei Reactionen kam den aus den Leichentheilen Gibbone's zu, das sich somit als Ptomain charakterisirte, um so mehr als Selmi aus den Eingeweiden einer nach einem Monate wieder aufgegrabenen Leiche dieselbe Substanz isolirte, welche die gewöhnlichen Delphininreactionen gab, dagegen die eben erwähnten nicht lieferte.

Die Abwesenheit des Delphinins in den Eingeweiden Gibbone's wurde übrigens auch durch die von den Professoren Ciaccia und Vella in Bologna ausgeführten physiologischen Versuche bestätigt, welche zeigten, dass die aus den Eingeweiden Gibbone's sowohl als aus denen der oben erwähnten, nach Monatsfrist exhumirten Leiche von Selmi isolirten Basen bei Fröschen systolischen Herzstillstand erzeugten, während Delphinin diastolischen herbeiführt.

Man sieht, der Experte ist trotz der Entdeckung von Cadaveralkaloiden mit den gewöhnlichen Reactionen des Delphinins oder des Delphinoidins demnach einer Vergiftung mit *Semina Staphidis agriae* oder anderen delphininhaltigen Pflanzentheilen gegenüber keineswegs rath- und machtlos, indem einerseits die von Selmi angegebenen neuen charakteristischen Reactionen, die bei tadelloser Beschaffenheit der Reagentien constant gelingen, andererseits

die leicht auszuführenden Experimente am Frosche genügende Mittel an die Hand geben, um die fragliche Pflanzenbase von den analog reagirenden Ptomainen zu unterscheiden. Bezüglich des physiologischen Nachweises der Vergiftung mit Delphinin und delphininhaltigen Pflanzentheilen mag hier erwähnt werden, dass sowohl das Delphinin als das Delphinoidin und die meisten übrigen Delphiniumalkaloide diastolischen Herzstillstand erzeugen. Der physiologische Nachweis des Delphinins in gerichtlichen Untersuchungen empfiehlt sich übrigens um so mehr, als die Dosis letalis bei Fröschen eine relativ geringe ist, indem nach den Versuchen von Böhm und Serck, die ich zu bestätigen im Stande bin, schon  $\frac{1}{20}$  —  $\frac{1}{10}$  Mgm. den Tod von *Rana temporaria* herbeizuführen vermögen. Ohne Einwirkung auf den Herzschlag bei Fröschen ist dagegen das von Dragendorff als Staphisagrין bezeichnete Alkaloïd. Es dürfte sich übrigens fragen, ob nicht auch in den übrigen durch Delphinin hervorgerufenen Vergiftungserscheinungen bei Fröschen, insbesondere der rasch eintretenden Lähmung und den allgemein verbreiteten fibrillären Muskelzuckungen Momente gegeben sind, welche die Wirkung desselben den in Frage kommenden, systolischen Herzstillstand bedingenden Ptomainen gegenüber differenziren. Vegetabilische Gifte, wie Digitalin und Scillitoxin, nach denen das Herz in Systole stehen bleibt, haben bekanntlich das Eigenthümliche, dass sie erst relativ spät die Bewegungsfähigkeit des Frosches aufheben, der mit völlig still stehendem Herzen noch eine Stunde und länger spontane oder durch Reflex hervorgerufene Sprünge ausführt. In wie weit das delphininähnliche Ptomain sich in Bezug auf die Motilität des Körpers der Wirkung der zu der Gruppe des Digitalins gehörenden Stoffe anschliesst, geht aus den uns vorliegenden literarischen Materialien nicht hervor.

Eine Verwechslung von Digitalin mit einem derartigen Ptomaine ist schon deshalb wenig zu befürchten, weil bei dem jetzt üblichen Ausschüttelungsverfahren dasselbe bei der Ausschüttelung des sauren Auszuges mit Aether in diesen bereits übergegangen ist. Allerdings geht ja auch ein Theil des Digitalins aus saurer und alkalischer Lösung in Chloroform und Amylalkohol über. In allen Fällen wird man sich von dessen Anwesenheit durch die bekannte Reaction mit Schwefelsäure und Brom überzeugen können, welche nach den Erfahrungen von Selmi keinem aus saurer Flüssigkeit in Aether übergegangenen Ptomaine zukommt.

Wenn es sich in dem Processe Gibbone um ein Gift handelt, welches in forensischen Fällen bisher niemals in Frage gekommen war und von welchem es kaum wahrscheinlich ist, dass es aufs Neue die criminalistische Arena betreten wird, so kommt in einem zweiten italienischen Gerichtsfalle, in welchem ein Cadaveralkaloïd zur Annahme eines Giftmords führte, eine der gewöhnlichsten giftigen Basen, diejenige, welche schon vor einem halben Jahrhundert zum ersten Male zur Ausführung eines Verbrechens diente, das Morphin, in Betracht. Der Fall betrifft die angebliche Vergiftung der Wittwe Sonzogno in Cremona, in deren nach 12tägiger Beerdigung wieder ausgegrabenen Leichnam die ersten Experten Morphin aufgefunden zu haben glaubten und da sie Meconsäure und andere Opiumstoffe nicht constatiren konnten, die Abwesenheit einer Opiumvergiftung und das Vorhandensein von Morphinismus behaupteten, eine Ansicht, welche sie vor dem Gerichtshofe zu Brescia aufrecht hielten. Die Anklagekammer, welche indess in anderer Weise keine genügenden Indicien für das Vorhandensein eines Verbrechens finden konnte, überwies das Gutachten dem bekannten Professor Polli in Mailand und den Doctoren Fornasini und Perolio in Brescia zu einer kritischen Prüfung, und diese kamen zu der Ueberzeugung, dass die Experten sich allzusehr auf die Jodsäurereaction des Morphins verlassen hätten und dass die von ihnen erhaltenen Reactionen höchst wahrscheinlich von einem Cadaveralkaloïde herrührten. In Folge dieses Ausspruchs wurde Selmi in Gemeinschaft mit Professor Casali und Vella in Bologna mit einer weiteren Untersuchung der noch vorhandenen Leichentheile beauftragt, die zu dem Ergebniss führte, dass in denselben keine Spur von Morphin oder einer anderen giftigen Pflanzenbase existirte und die für Morphin angesehene Substanz nichts anderes wie ein Ptomain war. Das ausführliche Obergutachten, welches die sofortige Freilassung zweier auf verleumderische Angaben eingekerkelter Personen zur Folge hatte, findet sich als Anhang der grösseren Schrift Selmi's über die Ptomaine (1878).

Das Material zu der zweiten Expertise war relativ reichlich und konnte in drei verschiedenen Portionen untersucht werden, von denen die erste den in gewässertem Alkohol aufbewahrten Magen nebst Dünn- und Dickdarminhalt, die zweite Mageninhalt und durch Auswaschen des Magens resultirendes Spülwasser, die dritte verschiedene andere Leichentheile (die Thalami optici, Lungensub-



stanz, Leber, Nieren und Exsudat aus dem Becken) umfasste. Bei der Untersuchung wurde in folgender Weise verfahren:

I. Portion 1. — Die Materien wurden mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Weingeist von gewöhnlicher Concentration digerirt, dasselbe Verfahren noch einmal wiederholt und die vereinigten Filtrate aus einer tubulirten Retorte im Marienbade bei 45—48° abdestillirt. In der Retorte blieb ein brauner, trüber, sauer reagirender Rückstand, der in eine Flasche gefüllt dreimal mit Aether in der Kälte behandelt wurde. Die resultirenden ätherischen Tincturen waren von bräunlicher Farbe. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein aus zwei Schichten, einer braunen und stinkenden Fettmasse und einer wässrigen, sauren, trüben und etwas gelblichen Flüssigkeit bestehender Rückstand. Das vom Fett getrennte wässrige Liquidum, von unangenehmem Leichengeruche und schwach saurem, nicht bitterem Geschmacke wurde mit Ammoniak neutralisirt und gab nach Entfernen des überschüssigen Ammoniaks Geruch nach Methylamin und folgende Reactionen:

a) Mit einem Tropfen Eisenchlorid färbte es sich etwas gelbbraun, dagegen nicht im Mindesten blutroth; die gelbbraune Farbe blieb bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und von Sublimat (Abwesenheit von Mekonsäure).

b) Mit Tannin entstand sofort ein weisser Niederschlag.

c) Mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure braunes Sediment, das sich in gelbröthlichen Tröpfchen absetzte.

d) Mit Pikrinsäure sehr schwache, mit der Zeit zunehmende Trübung.

e) Mit Platinchlorid kein Niederschlag, auch nicht später.

f) Mit Quecksilberchlorid weissflockige Fällung.

g) Mit Goldchlorid sofortigen gelben Niederschlag, später durch Reduction dunkler werdend.

h) Mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure gelbe Trübung.

i) Mit Kaliumwismuthjodid hellgelbe Fällung.

k) Mit Mayer's Reagens weisse Fällung.

Die Reactionen b bis k beweisen das Vorhandensein einer organischen Base im sauren ätherischen Auszuge. Die Abwesenheit der Bitterkeit schliesst Pikrotoxin, Colocynthin und andere neutrale Bitterstoffe aus; auch kann Colchicin nicht

vorhanden sein. In die ätherische Lösung konnte Digitalin übergegangen sein, da aber die Reaction mit Bromdämpfen nach Schwefelsäurezusatz nicht eintrat, musste auch dieses als ausgeschlossen betrachtet und der Schluss, dass das angetroffene Alkaloïd ein Leichenproduct sei, gezogen werden.

Nach Erschöpfung der sauren Auszugsflüssigkeit mit Aether wurde dieselbe mit Barythydrat alkalisch gemacht und nach 24stündigem Stehen 3mal mit reichlichem Aether behandelt, der etwas gefärbt erschien. Nach Zusatz von etwas Wasser und Abdestilliren resultirte ein fast gelblicher, wässriger Rückstand von alkalischer Reaction, cadaverösem Geruche und stechendem, jedoch nicht bitterem Geschmacke. Die nach Sättigung mit verdünnter Essigsäure filtrirte und klarbleibende Flüssigkeit wurde etwas eingengt und ein Theil mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und einem Tropfen Jodsäure versetzt und hierauf mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, der sich schwach violett färbte, welche Färbung bis zum folgenden Tage an Intensität bedeutend zunahm. Bei demselben, jedoch mit der doppelten Menge Schwefelsäure ausgeführten Versuche, wurde Jod in weit beträchtlicher Menge frei.

Eine andere Portion wurde in zwei Porzellanschälchen vertheilt und zur Trockne eingedampft. Mit dem einen Rückstande wurde die Reaction von Pellagri zur Entdeckung von Morphin und Codeïn ganz resultatlos vorgenommen.<sup>1</sup> Auf den Rückstand des zweiten Schälchen wurde ein Tropfen Jodsäure gegeben und nach starkem Agitiren Chloroform zu einigen Tropfen zugesetzt, das durch die angenommene röthliche Färbung den Eintritt der Reduction der Jodsäure verrieth. Nach Verjagen des Chloroforms entwickelte Zusatz von 2 Tropfen Schwefelsäure aus dem Rückstande

---

1) Pellagri's Reaction besteht darin, dass man die betreffende Substanz in concentrirter Salzsäure löst und nach Zusatz einer geringeren Menge concentrirter Schwefelsäure bei 100—120° auf dem Oelbade abdampft; worauf eine selbst bei Anwesenheit verkohlter Substanzen leicht erkennbare Purpurfärbung auftritt, und nach Verdunsten der Salzsäure eine neue Menge derselben zufügt und mit Natriumbicarbonat neutralisirt, worauf eine an der Luft sich nicht ändernde Violett färbung hervortritt, welche auf Zusatz weniger Tropfen einer concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure in Grün übergeht; die violette Substanz ist in Aether unlöslich, die grüne leicht löslich darin. Man sieht, es handelt sich um Bildung von Apomorphin und Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf dieses Derivat des Morphins.

reichlich Jod. Bei Sättigung mit Natriumbicarbonat entwickelte sich nicht das bei Morphin und Codein stets hervortretende Kirschroth, welches übrigens nach Selmi's Erfahrungen einigen Ptomainen unter derselben Behandlung zukommt.

Eine andere Portion wurde mit Eisensesquichlorid geprüft, welches weder blaue, noch die bei dem aus Leichentheilen extrahirten, nicht völlig reinen Morphin hervortretende grünliche Färbung erzeugte. Salpetersäure gab die orangegelbe bis rothe Färbung nicht, welche bei geringeren oder grösseren Morphiummengen hervortreten.<sup>1</sup>

In der betreffenden Flüssigkeit war somit weder Morphin noch Codein vorhanden. Zur Entscheidung, ob sich Narcotin und Thebaïn darin befanden, wurde eine weitere geringe Menge auf einem Porzellanschälchen verdampft und der Rückstand in kalter Schwefelsäure gelöst, ohne dass sich Violettfärbung (Thebaïn) oder beim Erwärmen violettrothe Färbung (Narcotin) zeigte. Strychnin konnte schon wegen der vollkommenen Abwesenheit des bitteren Geschmacks in dem ätherischen Auszuge der alkalischen Flüssigkeit als nicht darin vorhanden mit Sicherheit bezeichnet werden. Um Atropin nachzuweisen, wurden einer zur Trockne verdunsteten Portion 2 Tr. conc. Schwefelsäure hinzugesetzt und bis 150° erwärmt, ohne dass sich der charakteristische Weissdornblüthengeruch zeigte; ebenso wenig resultirte bei Zusatz eines kleinen Kaliumbichromatkrystalls und Verreiben desselben bis zur Braunfärbung und zum Uebergange in Grün Bittermandelgeruch, wie auch die physiologische Reaction fehlschlug. Auf Cantharidin, welches bei der Analyse besonders in Betracht zu ziehen war, weil eine besondere Frage des Gerichts vorlag, ob nicht Aphrodisiaca oder andere Stoffe, welche die Erscheinungen der Morphiumvergiftung zu verdecken vermögen, gegeben seien, wurde in der Fettmasse, welche der Aether bei Behandlung des sauren wässrigen Extracts gelöst hatte, vergebens gesucht.

Der alkalisch gemachte und mit Aether erschöpfte Auszug wurde nun mit verschiedenen Portionen Amylalkohol bei 40° dige-

1) Das Aufsuchen von Morphin in der ätherischen Schüttelflüssigkeit gründet sich auf frühere Beobachtungen von Selmi, denen zufolge das Alkaloid selbst bei 24stündiger Digestion in einem alkalischen Liquidum nicht vollkommen unlöslich in Aether wird und daher eine gewisse Löslichkeit in demselben bewahrt, wenn es mit animalischen Flüssigkeiten gemischt ist.

riert, den vereinigten Fuselölauszügen 15 C.C. mit Essigsäure angesäuertes Wasser hinzugefügt und häufig geschüttelt, dann stehen gelassen, bis sich das Wasser gut absetzte. Nach wiederholtem Schütteln mit anderen Wasserportionen wurden die gelbgefärbten wässrigen Liquida vereinigt und die ganze Flüssigkeit mit Barythydrat alkalisch gemacht, hierauf dreimal mit Chloroform bei der Temperatur von 30—35° bis zur totalen Erschöpfung ausgeschüttelt. Das Chloroform nahm gleichzeitig mit einer basischen Substanz den Farbstoff weg, weshalb, um eine farblose Lösung zu bekommen, es nöthig wurde, bei niedriger Temperatur zu verdunsten, worauf derselbe als ein in Wasser unlöslicher Rückstand hinterblieb, während die alkalische Substanz sich darin auflöste.

Die erhaltene Lösung reagirte alkalisch, war absolut frei von bitterem Geschmack, brachte aber auf der Zunge jenes Gefühl von Vertaubung hervor, welches die Cadaveralkaloide im Allgemeinen erzeugen. Einige auf Glasplatten vertheilte Tropfen gaben mit Tannin, mit Goldchlorid, Quecksilberbichlorid und anderen allgemeinen Alkaloïdreagentien Niederschläge; mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure wurde beim Concentriren von 2—3 Tropfen ein rothbrauner Niederschlag erhalten, der allmählich krystallinisch wurde und diejenige Krystallform annahm, die demjenigen Ptoinae eigenthümlich ist, welches sich nicht in Aether, wohl aber in Amylalkohol löst. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde auf drei Schälchen vertheilt und im Marienbade abgedampft. Die Rückstände gaben mit neutralem und verdünntem Eisensesquichlorid nicht die mindeste Blaufärbung und mit Salpetersäure keine gelbrothe Farbe. Mit Jodsäure wurde kein Jod frei, wohl aber bei Zusatz von Schwefelsäure, und beim Neutralisiren mit Natriumbicarbonat blieb das Product vollkommen weiss. Die Morphin-Codeinreaction von Pellagri gab nicht die mindeste Andeutung auf Morphin, so dass hier die Gegenwart von Morphin mit aller Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Eine gesondert gehaltene Portion der wässrigen, nicht alkalisirten Lösung von der Amylalkoholbehandlung her, welche nicht mit Chloroform geschüttelt war, reducirte Jodsäure und beim Verdunsten einiger Tropfen in einem Schälchen und Befeuchten mit einem Tropfen der gedachten Säure entwickelte sich sofort freies Jod, das sich noch besser bei Uebergiessen mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff zeigte. Auch hier liess sich mit absoluter Sicherheit darthun,

dass es sich nicht um Morphin handle, indem sämtliche übrigen Morphinreactionen, wie sie oben angegeben wurden, fehlschlügen. Die dem Morphin ähnliche Reaction auf Jodsäure gehörte somit einem Leichenproducte an, welches, in Amylalkohol und mit Essigsäure versetztem Wasser löslich, aus dieser Lösung nach Uebersättigung der Säure durch Schütteln mit Chloroform nicht entfernt wurde.

Dass der die Jodsäure reducirende Stoff nicht Morphin sein konnte, machte sich noch besonders klar dadurch, dass der mit Aether und Amylalkohol vollkommen erschöpfte wässrige Auszug, in welchem weder Morphin noch andere Opiumalkaloide mehr vorhanden sein konnten, noch Jodsäure reducirte, indem, wenn man 3 oder 4 C.C. mit 2—3 Tr. verdünnter Schwefelsäure, 2 Tr. Jodsäure und 2—3 C.C. Schwefelkohlenstoff mischte, so viel Jod frei wurde, dass der Schwefelkohlenstoff eine violette Farbe annahm. Es war somit eine Substanz vorhanden, welche sich nicht in Amylalkohol löste, aber Jodsäure reducirte. Um die allerdings sehr unwahrscheinliche Hypothese, dass es sich um ein „modificirtes“ Morphin handle, zu prüfen, wurde der alkalischen Flüssigkeit nach Verjagen des Amylalkohols eine gewisse Quantität Chlorammonium und Ammoniak zugesetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniaks stehen gelassen. Ein dadurch entstehender schwacher, gelbbraunlicher Niederschlag zeigte sich mikroskopisch aus einer körnigen, gelblichen Masse und aus durchsichtigen, farblosen, dreieckigen Täfelchen zusammengesetzt. Eine geringe Menge desselben gab in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser die Jodsäurereaction, dagegen wurde an drei anderen Portionen in drei Schälchen die Reaction mit Eisensesquichlorid, diejenige von Pellagri und die Reaction mit Jodsäure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat resultatlos vorgenommen, so dass dieses Präcipitat Morphin nicht enthalten konnte.

Die vom Sediment getrennte Flüssigkeit behielt fortwährend ihre reducirende Action auf Jodsäure bei. Im Vacuum bei niedriger Temperatur destillirt, lieferte sie einen gelbbraunlichen, anhaftenden Rückstand, der mit absolutem Alkohol digerirt und der dabei sich nicht lösende Theil mit anderem absoluten Alkohol im Mörser zu einem weissgelblichen Pulver reducirt und hierauf mit Alkohol ausgelaugt wurde, bis dieser sich farblos zeigte. Nach Filtriren und Waschen mit Alkohol wurde der Filtrerrückstand in Wasser wieder aufgenommen und zu der gelbbraunen Lösung so

viel basisches Bleiacetat hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entstand, das gelbliche Liquidum von dem reichlichen Niederschlage durch Filtriren getrennt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und aufs Neue filtrirt. Die nun farblose Flüssigkeit setzte beim Einengen auf dem Wasserbade an den Rändern des Recipienten eine weisse Materie ab, die auch auf der gelblichen Mutterlauge in Form von Häutchen sich bildete, welche gesammelt und auf Löschpapier getrocknet wurden. Dieselbe war in Wasser leicht löslich, fast ohne Geschmack und hinterliess ein schwaches Gefühl von Vertaubung auf der Zunge. Die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung gab mit Jodsäure und Schwefelkohlenstoff unmittelbar freies Jod und entwickelte, mit kaustischem Kali behandelt, anfangs einen ammoniakalischen und später einen anderen, nicht bestimmbaren Geruch. Ein auf einer Glasplatte verdunsteter Tropfen lieferte weisse, mikroskopische Krystalle. Mit einer anderen Quantität dieser Substanz gab Eisenchlorid ein rostfarbenes Präcipitat; Eisenoxyduloxysalze fällten bräunlich. Jodsäure entwickelte sofort freies Jod, Zusatz von Schwefelsäure und Natriumbicarbonat rief nicht die mindeste Färbung hervor. Mit Salpetersäure löste sich dieses gelblich, rascher und stärker beim Erwärmen als in der Kälte. Beim Sättigen mit Kali trat wenig intensive Gelbfärbung ein. Schwefelsäure gab in der Kälte keine Farbenveränderung, die auch Zusatz von Brom nicht erzeugte, beim Erwärmen etwas Bräunung.

Von allgemeinen Alkaloidreagentien gaben Tannin, Pikrinsäure und Mayer's Reagens keine Fällung, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Kaliumsilbercyanür, Kaliumbichromat, bromhaltige Bromwasserstoffsäure ebenfalls nicht; Platinchlorid bedingte nur Absetzen kleiner gelblicher Krystalle, Quecksilberchlorid weissen Niederschlag, jodhaltige Jodwasserstoffsäure rothbräunliches Präcipitat, in kurzer Zeit verschwindend; Goldchlorid gelbliche Fällung, mit folgender Reduction.

Es erhellt hieraus, dass die krystallinische Masse weder Morphin noch irgend einer anderen bekannten Pflanzenbase entspricht, sondern ohne Zweifel ein Acetat von Ammoniak oder einem Cadaveralkaloide, das mit Aether und Amylalkohol nicht extrahirt werden kann, darstellt.

Von der alkoholischen Lösung wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit basischem Bleiacetat versetzt, die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach abermaligem Filtriren zur Syrupsconsistenz eingeeengt, wobei sich etwas weisse Substanz abschied. Bei Behandlung des gelbbraunlichen syrupösen Liquids wurde ein farbloser Niederschlag erhalten, der sich durch seine Löslichkeit in Wasser, seine Krystallform und seine Reactionen als identisch mit dem vorherbeschriebenen auswies.

II. Portion 2. (Mageninhalt). Durch die bei Portion 1 beschriebene Behandlungsweise wurden erhalten:

- 1) Ein farbloser Rückstand des Aethers, mit welchem die saure wässrige Lösung des alkoholischen Extracts digerirt war.
- 2) Eine ebenfalls farblose Lösung von alkalischer Reaction durch Behandeln der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether.
- 3) Ein gleichfalls alkalisches und farbloses Product, mit Amylalkohol erhalten.

Der unter 1 bezeichnete Rückstand reagirte schwach sauer und war ohne jeden Geschmack (Abwesenheit von Colocyntbin und Pikrotoxin), roch unangenehm und nahm bei Concentration in einem gewissen Dichtigkeitsstadium gummiartige Beschaffenheit an. Die Bromreaction des Digitalins zeigte er nicht. Schwefelsäure färbte ihn sofort violett, nicht bräunlichgrün (Digitalin) oder bräunlichgelb (Aconitin), so dass diese Färbung von einem Fäulnisproducte abhing. Eisenchlorid gab einen violetten Niederschlag, der sich theilweise spontan entfärbte, nicht die für Mekonsäure charakteristische blutrothe Farbe. Jodsäure und Goldchlorid wurden sofort reducirt, offenbar durch Leichenproducte, da ja der ätherische Auszug der sauren Flüssigkeit Morphin nicht enthalten kann.

Der ätherische Auszug der alkalischen Flüssigkeit gab einen in Wasser löslichen, alkalisch reagirenden, absolut von bitterem Geschmack freien Rückstand. Er enthielt, wie die verschiedenen Reactionen zeigten, weder Morphin und Codein, noch Narcotin, Thebain, Strychnin und Atropin, reducirte aber in Uebereinstimmung mit dem ersten Producte Jodsäure.

Das Product der nachfolgenden Amylbehandlung war schwach gelblich, von alkalischer Reaction und von stechendem, aber nicht bitterem Geschmacke und gab mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge. Zur Prüfung auf Morphin wurde es mit jod-

haltiger Jodwasserstoffsäure behandelt, womit es ein braunrothes Präcipitat gab, welches nach Art des in Aether unlöslichen, dagegen in Amylalkohol löslichen Ptomains, nicht aber wie Jodomorphin krystallisirte. Eisenchlorid färbte weder blau noch grün; Salpetersäure nur höchst schwachgelb; Pellagri's Reagens gab keine Farbenveränderung, während Jodsäure zu merklicher Jodentwicklung führte, die mittelst Chloroform noch deutlicher gemacht wurde. Das für Morphin charakteristische Roth, welches bei successiver Einwirkung von Jodsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat hervortritt, wurde nicht erhalten.

Die mit Aether und Amylalkohol ausgeschüttelte Flüssigkeit behielt auch hier die Eigenschaft, Jodsäure zu reduciren.

Das Product der ersten ätherischen Ausschüttelung enthielt nach den von Vella ausgeführten physiologischen Versuchen kein Cantharidin.

III. Portion 3. (Diverse Organe). Die Behandlungsweise war die nämliche. Das Product der Aetherbehandlung hatte einen stechenden, aber keinen bitteren Geschmack, gab mit Eisenchlorid keine Mekonsäurereaction und wirkte auf Jodsäure schwach reducirend. Die Reactionen des Digitalins u. s. w. fehlten.

Das Product der Aetherbehandlung der alkalischen Flüssigkeit besass alkalische Reaction und stechenden, nicht bitteren Geschmack. Es lieferte mit verschiedenen allgemeinen Alkaloïdreagentien Niederschläge, jedoch nicht mit Platinchlorid. Mit Eisenchlorid färbte es sich nicht blau, mit Salpetersäure nur äusserst schwachgelb. Die Reaction von Pellagri gab nicht die mindeste Andeutung von Morphin oder Codeïn, ebenso blieb die combinirte Reaction mit Jodsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat resultatlos. Schwefelsäure war in der Kälte ohne Einwirkung und bräunte die Substanz etwas beim Erwärmen.

Das Product der Amylalkoholbehandlung besass stark alkalische Reactionen und stechenden, nicht bitteren Geschmack. Mit Jodsäure lieferte es keine merkliche Reaction. Eisenchlorid färbte nicht blau. Mit Salpetersäure trat schwache Gelbfärbung ein. Jodwasserstoffsäure erzeugte einen Niederschlag, der die Krystallform des in Amylalkohol löslichen Ptomains annahm. Verschiedene allgemeine Alkaloïdreagentien erzeugten Niederschläge, ausgenommen Platinchlorid. Die Reaction von Pellagri und die combinirte



Jodsäurereaction schlugen fehl, so dass die Abwesenheit von Morphin als erwiesen betrachtet werden kann.

Die nach Ausschütteln mit Aether und Amylalkohol restirende Flüssigkeit wirkte in diesem Falle nicht reducirend.

Die von Professor Vella ausgeführten physiologischen Versuche ergaben bezüglich der ätherischen Auszüge der sauren und alkalischen Flüssigkeiten keine mydriatische Wirkung bei directer Application auf die Augenbindehaut von Kaninchen, dagegen erwies sich der ätherische Auszug der alkalischen Flüssigkeit giftig für Frösche. Bei subcutaner Injection von 12 Tr. entstand Erweiterung der Pupille, die sich nach fünf Minuten wieder auf die Norm reducirte. Ausserdem trat 5 Min. nach der Einspritzung Suspension der Athembewegungen ein, welcher in weniger als  $\frac{1}{2}$  Stunde vollständige Aufhebung derselben folgte; die Herzpulsationen wurden augenblicklich unregelmässig und verlangsamt und in  $\frac{3}{4}$  Stunden, kurz vor dem Absterben des Thieres, reducirten sich dieselben auf einfache fibrilläre Bewegungen des kleinen und blutleeren Herzens; die Sensibilität der Haut und der Cornea wurde in auffälliger Weise herabgesetzt. Da die Giftigkeit dieses Auszuges feststand, wurde derselbe noch auf einige andere Pflanzenbasen (Brucin, Delphinin und Aconitin) mit geeigneten Reagentien geprüft, ohne dass sich solche überall nachweisen liessen. Auch die Digitalinreaction mit Schwefelsäure und Bromdämpfen wurde nicht erhalten. Es müssen daher die toxischen Effecte des fraglichen Auszuges, welche, wie sich leicht ersehen lässt, weder den durch Morphin noch den durch Atropin hervorgerufenen Erscheinungen entsprechen, auf die Wirkung eines giftigen Ptomain's bezogen werden.

Die beiden im Vorstehenden besprochenen italienischen Criminalfälle, welche meines Wissens in Deutschland gar nicht oder doch nur sehr ungenügend bekannt geworden sind, sind für die Lehre von den Ptomainen von hervorragender Bedeutung, indem die dabei ausgeführten chemischen Untersuchungen Selmi's einen wesentlichen Theil des ihm durch verschiedene andere Studien bekannt gewordenen wissenschaftlichen Materials über die fixen Cadaveralkaloide reproduciren, so dass dieselben geeignet erscheinen, die von Selmi selbst in Bezug auf diese Abtheilung der Ptomaine gezogenen Schlussfolgerungen zu stützen. Man ersieht daraus zur Evidenz:

1) Dass nicht bloss ein einziges Fäulnissalkaloïd existirt, sondern verschiedene in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Reagentien so wie in ihrem physiologischen Verhalten differirende (theils ungiftige, theils giftige) fixe Basen bei langsamer Fäulniss entstehen können, welche sich den allgemeinen Alkaloïdreagentien gegenüber wie Pflanzenbasen verhalten. Die sogenannten allgemeinen Alkaloïdreagentien sind in Bezug auf ihren Werth für den Nachweis von Pflanzenbasen insofern stark herabgesetzt, als sie auch im Allgemeinen wenigstens in analoger Weise auf die Ptomaine wirken, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass einzelne derselben, z. B. jodhaltige Jodwasserstoffsäure, durch die Krystallform der durch sie erzeugten Niederschläge zu Specialreagentien werden können.

2) Dass von diesen Ptomainen einige sich in Aether lösen, andere nicht in diesem, wohl aber in Amylalkohol, und dass noch andere fixe Cadaverbasen existiren, welche in beiden Lösungsmitteln unlöslich sind.

3) Dass das Verhalten der Ptomaine gegenüber den sogenannten allgemeinen Alkaloïdreagentien nicht überall dasselbe ist, so dass z. B. einzelne mit Platinchlorid, Kaliumsilbercyanür und Kaliumbichromat Präcipitate liefern, andere nicht.

4) Dass die Ptomaine krystallisirbare Verbindungen, insbesondere mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure, zu liefern im Stande sind, und

5) dass dieselben mit verschiedenen Reagentien Farbenreactionen liefern, welche denen einzelner Pflanzenbasen gleichen.

Endlich erhellt aus diesen Untersuchungen, dass die Ptomaine meistens einen scharfen, auf der Zunge Vertäubung hervorruhenden Geschmack besitzen, ohne dass ihnen ein bitterer Geschmack zukommt.

Wenn man die in Selmi's oben mitgetheilten Gutachten im Processe Sonsogno enthaltenen Thatfachen für den gerichtlichen Nachweis der Vergiftung mit Morphin und Codeïn verwerthet, so wird man zugeben müssen, dass in dem durch Aether den alkalischen Flüssigkeiten entzogenen Ptomainen Stoffe vorliegen, welche durch ihre Reactionen bei nicht vorsichtigen Gerichtschemikern den Glauben erwecken können, dass sie es mit Codeïn oder Morphin zu thun haben. Solche Ptomaine reduciren Jodsäure, geben mit Salpetersäure mehr oder minder Gelbfärbung, färben sich mit Schwe-

felsäure beim Erwärmen oder ohne dasselbe oder besser noch mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure rothviolett und geben, mit Jodsäure und Schwefelsäure behandelt, bei Neutralisation mit Natriumbicarbonat einen rothgefärbten Rückstand. Namentlich die letztere, äusserst empfindliche Reaction, die beim Codein schon an 0,02 — 0,03 Mgm. hervortritt, könnte zu einer Täuschung führen, zumal wenn man sich verleiten lässt, die bei reinem Codein nicht eintretende Reduction der Jodsäure bei dem Extracte aus Leichentheilen auf die das Codein begleitenden Verunreinigungen zu beziehen. Es ist hier eben die Regel zu beobachten, welche für alle gerichtlich-chemischen Untersuchungen gilt, dass man sich niemals auf eine einzige Reaction verlassen darf, um mit Bestimmtheit sich für das Vorhandensein eines Alkaloïds auszusprechen. Zum Glück sind gerade für das Codein verschiedene Reactionen vorhanden, welche den fraglichen Ptomainen nicht zukommen, und unter diesen ist die für Morphin und Codein gemeinsame Morphinreaction von Pellagri in Selmi's Gutachten wiederholt zur Unterscheidung benutzt. Dazu kommt, dass sich Codein in concentrirter Schwefelsäure farblos löst und erst nach längerem Stehen der Lösung Blaufärbung eintritt, ein Verhalten, welches die Ptomaine nicht zeigen, endlich ist die blutrothe Färbung, welche in der auf 150° erwärmten Lösung von Codein in Schwefelsäure Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure nach dem Erkalten erzeugt, als unterscheidende Reaction von Ptomainen zu benutzen.

Wie bereits oben bemerkt wurde, kann auch Morphin aus alkalischen Flüssigkeiten beim Schütteln mit Aether in letzteren übergehen und die in demselben aufgefundene, mit der Eigenschaft, Jodsäure zu reduciren, versehene basische Substanz könnte daher als Morphin gedeutet werden. Zur Unterscheidung von dem Jodsäure reducirenden Ptomaine wird von Selmi in erster Linie wiederum die Reaction von Pellagri empfohlen, in zweiter Linie die Reaction mit Eisenchlorid, bei welcher man allerdings stets im Auge zu halten hat, dass diese prachtvolle Reaction nur dann befriedigende Resultate liefert, wenn das Morphin in reinem Zustande vorhanden ist. In dritter Linie empfiehlt Selmi die combinirte Reaction mit Jodsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat zur Unterscheidung.

Weit schwieriger gestaltet sich die Frage, ob in dem Amylalkoholauszuge Morphin oder ein Ptomain vorhanden ist, da die in

Aether unlöslichen, dagegen in Amylalkohol löslichen Ptomaine in ihren Reactionen noch weit mehr mit dem Morphin übereinstimmen können, als die in Aether löslichen. Einzelnen dieser Ptomaine fehlt allerdings die Eigenschaft, Jodsäure zu reduciren; andere besitzen dieselbe wiederum. Dazu kommt, dass auch ähnliche Farbenreactionen mit Schwefelsäure einerseits, mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure andererseits, endlich auch mit Jodsäure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat entstehen. Hier ist nach Selmi in erster Linie die Krystallform des mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure entstehenden rothbraunen Niederschlags von Wichtigkeit, welche mit der des Jodomorphins nicht übereinstimmt, doch kommen selbst hier mitunter Ptomainkrystalle vor, welche, wie Jodomorphin, braune Lamellen bilden. In einem solchen Falle ist die Reaction von Pellagri wiederum das entscheidende Kriterium, neben welchem dann noch die Eisenchloridreaction und die combinirte Reaction mit Jodsäure, schwetlicher Säure, Schwefelsäure und Natriumbicarbonat in Anwendung zu ziehen sind.

Was die physiologischen Versuche als Beihülfe der Entscheidung in Fällen zweifelhafter Morphinvergiftung anlangt, so können dieselben, wie in dem Falle Sonso, von entscheidender Bedeutung werden, indem sie entweder den Beweis liefern, dass die fragliche, mit Morphinreactionen begabte Base überhaupt nicht giftig ist oder bei Fröschen Erscheinungen liefert, welche denen der Morphinvergiftung nicht entsprechen. Beides kam im Falle Sonso vor. Die mit dem Aetherauszuge der alkalischen Flüssigkeit der Organe hervorgebrachten Vergiftungssymptome lassen sich ganz unmöglich auf die Wirkung des Morphins beziehen. Der systolische Herzstillstand würde allein genügen, dies darzuthun, aber auch die übrigen Erscheinungen sind von denen des Morphins völlig verschieden, das allgemeinen Torpor, Verlust der Willkürbewegung bei gesteigerter Reflexaction bedingt und das Herz selbst verhältnissmässig intact lässt, welches schliesslich mit Blut erfüllt stillsteht. Uebrigens kommen nach anderen Angaben Selmi's auch in Aether lösliche Ptomaine vor, welche diastolischen Herzstillstand bei Fröschen bedingen.

In Bezug auf die nicht in Aether, aber in Amylalkohol löslichen Ptomaine gilt nach Selmi's Erfahrungen das nämliche wie von den in Aether löslichen. Manche sind ungiftig, andere in

hohem Grade toxisch, so dass ihre Einspritzung in die Venen eines Kaninchens den Tod in zwei Minuten unter tetanischen Krämpfen, Pupillenerweiterung und Herzparalyse herbeiführen kann.

## Die Polarisation des Lichtes im Dienste des Chemikers.

Von Dr. C. Gänge in Jena.

(Fortsetzung.)

### II.

Die vorstehenden Betrachtungen waren der geradlinigen Polarisation gewidmet, die kreisförmige oder Circumpolarisation war Eingangs nur kurz erwähnt worden. Die letztere lässt sich aus der erstern ableiten und zwar bildet für beide ein vermittelndes Bindeglied die elliptische Polarisation. Die Beziehungen derselben zu einander verhalten sich ähnlich wie diejenigen der Bewegungen eines Pendels. Betrachtet man die Figur, welche das untere Ende eines schwingenden Pendels beschreibt, vom Aufhängungspunkte aus, so findet man unter den je nach der Art des Anstosses verschiedenen Formen die gerade Linie, die Ellipse und den Kreis. Dieselben lassen sich in der genannten Reihenfolge vorwärts und rückwärts in einander überführen. Während die Ellipse sich durch zwei Brennpunkte, einen durch dieselben gezogenen grössern und einen diesen senkrecht schneidenden kleinern Durchmesser charakterisirt, können wir den Kreis als eine Ellipse von gleichen Durchmessern mit Zusammenfallen der beiden Brennpunkte in einen Mittelpunkt betrachten, die gerade Linie dagegen als eine Ellipse von grosser Excentrität mit langem grossem Durchmesser, unendlich kurzem kleinem Durchmesser und Hinausrücken der Brennpunkte an die beiden Enden der Linie. Diese Beziehungen lassen sich erläutern und beweisen durch das bekannte Experiment der Construction einer Ellipse. Wenn man einen starken möglichst unelastischen Faden an beiden Enden in feste Schleifen geknotet mit diesen über einen festen Stift auf einem Zeichenbrette hängt, in die erhaltene Schlinge vertical einen

Schreibstift steckt und denselben um den Stift herum führt, so kann um den einen Mittelpunkt nur ein Kreis entstehen. Schlägt man in einiger Entfernung einen zweiten Stift ein, hängt die eine Schleife über diesen und wiederholt das Herumführen des Schreibstiftes jetzt um beide Stifte, so entsteht eine Ellipse, deren Brennpunkte die Stifte bilden. Entfernt man die Stifte weiter von einander, so wird die Ellipse immer excentrischer, d. h. der grosse Durchmesser immer länger, der kleine immer kürzer. Macht man endlich die Entfernung der Stifte so gross als die Länge des ganzen Fadens und führt den Schreibstift an denselben entlang, so kann nur die gerade Linie zwischen den beiden Brennpunkten entstehen, der kleine Durchmesser ist  $= 0$  geworden.

Wir können jede dieser Pendelbewegungen auf eine bestimmte Ursache, auf eine Kraft, zurückführen. Die Schwingung in unveränderter Ebene (Fig. 23), welche vom Aufhängepunkte *a* aus als eine gerade Linie *bc* erscheint, kann man von einer Kraft ausgehend denken, welche als ein Stoss in der Richtung *bd* rechtwinkelig auf das in Ruhelage hängende Pendel wirkt und dasselbe in derselben Richtung nach *c* bewegt. Von hier aus schwingt dasselbe zurück durch *d* bis *b* und beschreibt nun abwechselnd wiederum hin und rückwärts denselben Weg. Eine volle Hin- und Rückbewegung von *bcb* oder *dbdcd* bezeichnet man als eine Schwingung, den einmaligen Weg zwischen *d* und *b* oder *c* als eine viertel Schwingung oder Schwingungsphase. Dieselben Bezeichnungen gelten für die transversalen Lichtschwingungen. Wenn nun statt einer Kraft zwei Kräfte auf das Pendel einwirken, so setzen sich dieselben, da das Pendel gleichzeitig nur eine Bewegung ausführen kann, (nach dem Parallelogramm der Kräfte) zu einer Kraft zusammen, deren Richtung diagonal zwischen den Richtungen der componirenden beiden Kräfte liegt, und ertheilen dem Pendel Schwingungen in dieser Richtung.

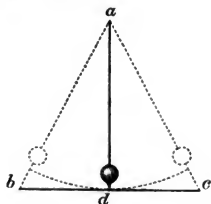


Fig. 23.

Ob diese neue Richtung eine gerade Linie bleibt oder in eine Ellipse oder Kreisbahn übergeht, hängt davon ab, ob die beiden Kräfte gleichzeitig oder nach einander einwirken und ob die Kräfte gleich oder ungleich stark sind. Denken wir, zwei belie-

bige gleich starke Kräfte  $bd$  und  $ed$  Fig. 24 wirkten gleichzeitig unter einem Winkel zusammen-treffend auf das in Ruhelage hängende Pendel, so würde die erste allein dasselbe von  $d$  nach  $c$ , die zweite von  $d$  nach  $f$  treiben und zwar in beiden Fällen mit Anfangs grosser, gleichmässig abnehmender

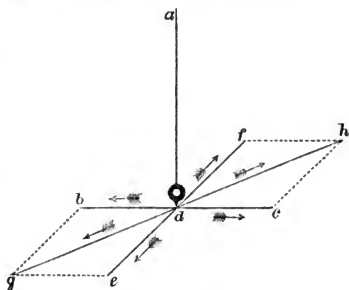


Fig. 24.

Geschwindigkeit. Die resultierende Kraft und derselben entsprechende Bewegungsrichtung ergeben die Diagonalen  $gd$  und  $dh$  der zu  $bd$  und  $ed$ , so wie zu  $dc$  und  $df$  construirten beiden Parallelogramme. Zu solcher zusammengesetzten, aus zwei Schwingungen in verschiedenen Ebenen combinirter Schwingung in diagonalen Richtung treten in der That die durch Doppelbrechung erhaltenen, rechtwinkelig gegen einander polarisirten beiden Strahlen zusammen, wenn sie durch Interferenz in gleichen Schwingungsphasen auf einander treffen. Es resultirt dann ein im Halbirungswinkel unter  $45^\circ$  geradlinig polarisirtes Licht.

Betrachten wir jetzt den Fall der Einwirkung zweier Kräfte auf ein Pendel in nicht ganz zusammenfallenden Zeiträumen. (In den folgenden Figuren 25 und 26 sind die Pendel weggelassen und nur die senkrecht auf dieselben gerichteten Schwingungsbahnen

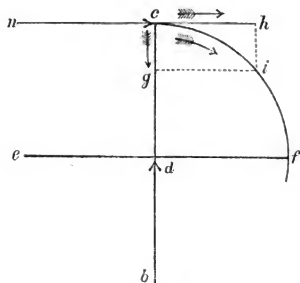


Fig. 25.

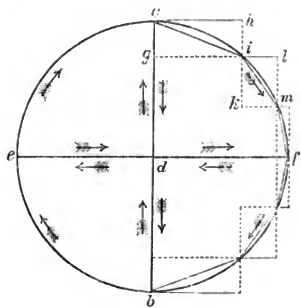


Fig. 26.

gezeichnet, um letztere in der Ebene des Papieres correct darstellen zu können.) Die erste Kraft  $bd$  Fig. 25 treffe auf das Pendel in der Ruhelage  $d$ , die zweite rechtwinkelig auf das schwingende Pendel nicht in  $d$ , sondern parallel  $ed$ , nachdem dasselbe bereits eine viertel Schwingung ausgeführt hat, also in  $c$  angelangt ist. Ohne den zweiten Anstoss würde jetzt das Pendel von  $c$  nach  $d$  zurück mit Anfangs geringer, zunehmender Geschwindigkeit, dem Anstosse in der Richtung  $nc$  allein folgend von  $c$  nach  $h$  mit Anfangs grösserer, abnehmender Geschwindigkeit schwingen. Die Resultante beider Richtungen ist hier nicht wie in Fig. 24 dargestelltem Falle eine diagonale gerade Linie, sondern ein Kreisbogen  $ci$ , welcher in den drei übrigen Schwingungsphasen zu einem geschlossenen Kreise ergänzt wird. Die Nothwendigkeit dieser Form folgt aus der Verschiedenheit der Geschwindigkeit im Momente des Zusammentreffens der beiden Bewegungen. Bei einem Gangunterschiede von einer viertel Schwingung würde das Pendel der einen Kraft folgend mit Maximalgeschwindigkeit die Gleichgewichtslage passiren, während es der zweiten Kraft zufolge am Ende seines Ausschlages angelangt sein und von hier mit der Anfangsgeschwindigkeit 0 zurückfallen würde. Sei es auf diesem Rückwege von  $c$  bis  $g$  gelangt, so würde es in derselben Zeit parallel der zweiten Schwingungsrichtung mit grösserer Geschwindigkeit etwa bis  $h$ , in der That aber dem Parallelogramm der Kräfte nach bis  $i$  gelangt sein, also scheinbar die Bewegung der Diagonalen  $ci$  gemacht haben. In einem folgenden Zeittheilchen unter Berücksichtigung der entgegengesetzten Veränderungen in der Geschwindigkeit seien durch die vertical gerichtete Kraft die Bewegung  $ik$ , durch die horizontal gerichtete die Bewegung  $il$  bedingt, so resultiren die Bewegung  $im$  und ebenso in allen folgenden Parallelogrammen stets die Diagonalen. In jeder folgenden Schwingungsphase, also hier zunächst in dem untern rechten Viertel der Figur, muss mit entgegen gesetzten Schwingungsrichtungen, welche in allen vier Phasen durch die Pfeile angedeutet sind, auch die Zunahme oder Abnahme der Geschwindigkeit im entgegengesetzten Sinne vor sich gehen. Die resultirende, in der rechten Hälfte abwärts gerichtete Bewegung gelangt in der linken aufwärts steigend durch die Punkte  $b$  und  $e$  wieder beim Ausgangspunkte  $c$  an. Nun kann man diese Reihe von Diagonalen als Sehnen eines Kreises betrachten und wird dem



Kreise immer näher kommen, in je kleineren Zeitabschnitten man die Construction der Figur ausführt, wodurch der Unterschied zwischen Bogen und Sehnen immer mehr verschwindet. Für die wahre Bewegung muss man in der That den Kreis annehmen, da die Zu- und Abnahme der Geschwindigkeiten nicht ruckweise, sondern continuirlich erfolgen. Was hier der Gangunterschied von einer viertel Schwingung bewirkt, geschieht in gleicher Weise bei drei, fünf und allen ungeraden Vierteln. Bei einer Differenz von geraden Vierteln dagegen, da diese sich zu Halben zusammensetzen, kann keine Abweichung in den Schwingungsphasen eintreten; denn die zweite Bewegung nimmt ihren Anfang in der Gleichgewichtslage  $d$  zu demselben Zeitpunkte, in welchem die erste dieselbe zum ersten Male wieder erreicht. Beide Bewegungen werden daher auch stets gleichzeitig die Endpunkte ihrer Bahnen erreichen. Die Resultante bleibt daher in diesen Fällen eine gerade Diagonale.

Während also die kreisförmige Schwingung die Resultante zweier gleich grosser Kräfte ist, welche in ungleichen Phasen senkrecht auf einander treffen, so resultirt dagegen aus dem Zusammentreffen zweier ungleich grosser Kräfte unter denselben Bedingungen eine elliptische Schwingungsbahn. Wir können in Fig. 27 die Ellipse aus gleichzeitigen Bruchtheilen der beiden componirenden Bewegungen in derselben Weise ableiten, wie dies in Fig. 26 beim Kreise geschah. Diese Bruchtheile müssen in denselben Grössenverhältnissen zu einander stehen, als die ganzen Schwingungen, da auch die Zeitdauer der letzteren, welche nur von der Länge des Pendels abhängt, gleich ist.

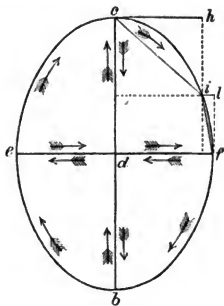


Fig. 27.

Die Parallelelogramme werden daher in der Richtung der grössern Schwingung länger, die Diagonalen derselben mit letzterer einen kleinern Winkel bilden, also steiler werden als beim Kreise. Da die Diagonalen aber die Sehnen der Bogen sind, aus denen sich die Bahn zusammensetzt, so muss mit diesen auch die letztere in derselben Richtung von der Gleichgewichtslage  $d$  stärker abweichen als in der zu dieser senkrechten Richtung, anstatt des Kreises also die Ellipse entstehen. Bemer-

ken wollen wir noch wegen des gleichen Verhaltens der Schwingungen ein und desselben Lichtart, dass sämtliche verschiedenartige Bahnen ein und desselben Pendels, deren Formen noch mannigfaltiger werden können, als für unsern Zweck zu besprechen nöthig war, stets in gleicher Zeitdauer durchlaufen werden. Die hier genannten Schwingungsformen lassen sich experimentell an einem physischem Pendel, aus einer aufgehängten Flintenkugel bestehend, mit genügender Genauigkeit zur Veranschaulichung leicht ausführen, indem man der Kugel in den betreffenden Richtungen und Zeiträumen Stösse versetzt.

Wir haben den Pendelschwingungen so eingehende Betrachtungen gewidmet, um an denselben die Schwingungen des polarisirten Lichtes zu verstehen. Die Analogie zwischen Beiden ist noch weiter durchführbar, als aus der überall denselben geometrischen Gesetzen folgenden Zusammensetzung und Zerlegung der Kräfte sich ergibt. Wir können dieselbe sogar beim Pendel und beim Lichte auf die Kräfte selber anwenden, so verschiedenartig dieselben auf den ersten Blick auch zu sein scheinen. Beim Pendel haben wir der Einfachheit halber als Bewegkraft einen oder zwei zusammenwirkende Anstösse in bestimmter Richtung und Stärke angenommen, ohne die Natur derselben weiter zu berücksichtigen. Dieselben mögen durch momentanen Anprall eines andern bewegten Körpers, durch Muskelkraft, electriche oder magnetische Anziehung oder Abstossung ausgeübt werden, für unsern Zweck, die Betrachtung der resultirenden Bewegung, ist dies gleichgültig. Beim Lichte forschten wir nur zu gern nach dem Ursprunge der demselben inne wohnenden Bewegkraft, allein die Philosophie steht ebenso rathlos vor dieser Frage wie vor derjenigen des Ursprungs der Materie. Die heutige Naturforschung betrachtet sowohl die Materie in Uebereinstimmung mit Allem, was die Chemie lehrt, wie die derselben inne wohnende Kraft als ewiges unzerstörbares Capital. Die moderne Physik nennt die Kraft in diesem Sinne jetzt Energie. Diese in allen bewegten Molecülen vorhandene Energie ist als der erste Grund aller Bewegung, auch derjenige der Bewegungen, welche wir Licht nennen. Diese Bewegung müsste eine unendlich fortlaufende, geradlinige sein, wenn nicht, wie beim Pendel die Schwerkraft, hier eine andere Art der Anziehung, die Elasticität der materiellen Molecüle, der Energie entgegen wirkte und eine Bewegung resultirte, welche zwischen den Elasticitäts-

gränzen hin und zurück stets die Gleichgewichtslage durchlaufend, die eigenthümlichen Lichtschwingungen erzeugte.

Die geradlinige Polarisation lernten wir bei der einfachen und doppelten Brechung durchsichtiger Körper kennen. Die elliptische Polarisation in allen Uebergängen zwischen gerader Linie und Kreis kommt vielfach bei reflectirtem Lichte vor. Ausgeprägt elliptisch polarisirt ist das von Metallen gespiegelte Licht. Dasselbe hat für unsern Zweck nicht die Bedeutung als die kreisförmige Polarisation.

Wir sahen an den Schwingungen des Pendels und des Lichtes, wie nach dem Parallelogramm der Kräfte aus den Componenten die Resultante sich zusammensetzt. Nach demselben Lehrsatz lässt sich umgekehrt jede gegebene Kraft in Componenten zerlegt denken, deren Grössen und Richtungen durch zwei Seiten eines Parallelogramms ausgedrückt werden, zu denen die gegebene Kraft die diagonale bildet. In Fig. 28 und 29 ist die in der Richtung

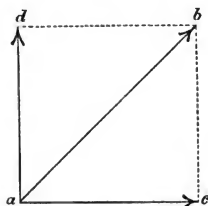


Fig. 28.

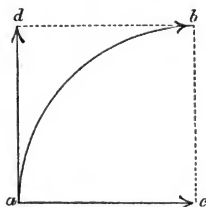


Fig. 29.

$ab$  wirkende gegebene Kraft gleich der Summe der Kräfte  $ac$  und  $ad$ . Wenn die Resultante und eine ihrer Componenten bekannt sind, ergibt sich hiernach die einzig mögliche Richtung und Grösse der andern Componente von selber. Die eine Componente kann

durch Interferenz mit einer andern derselben entgegen wirkenden Kraft aufgehoben sein, dann bleibt die andere allein in ihrer Wirkung sichtbar. Dieser Fall muss eintreten, wenn zwei kreisförmige Schwingungen in gleicher, aber entgegengesetzter Richtung zusammentreffen. Denken wir uns in Fig. 30 in  $a$  zusammentreffende, in der Richtung der Pfeile sich bewegendende Kreis-

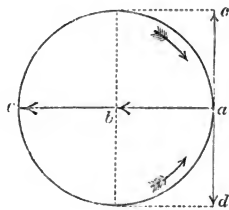


Fig. 30.

hälften (die beiden ganzen sich deckenden Kreise würden sich nicht zeichnen lassen) und theilen jede derselben in ihre beiden Componenten, so zerlegt sich die obere rechts laufende Kreishälfte in die Componenten  $ab$  und  $ad$ , die untere links laufende in die Componenten  $ab$  und  $ac$ . Von diesen heben  $ad$  und  $ac$  sich auf,  $ab$  und  $ab$  fallen zusammen und verstärken sich zu doppelt so grosser Schwingungsamplitude  $ae$ , also dem Durchmesser des Kreises. Man kann daher jede geradlinige Polarisation als die Summe der einseitigen Componenten zweier entgegengesetzt laufenden kreisförmigen Bahnen betrachten. Erfolgt das Zusammentreffen in gleichen Schwingungsphasen, so wird der Punkt  $a$  und somit die im Kreisdurchmesser liegende Schwingungsbahn  $ae$  unverändert dieselbe bleiben. Wenn aber die eine Bewegung auf der Kreisbahn an Geschwindigkeit hinter der andern zurückbleibt, so wird der Punkt  $a$  in der Richtung der schnellern Bewegung auf der Kreisbahn fortwandern und mit ihm die übrig bleibende Schwingungsbahn gleich dem Zeiger einer Uhr eine rotirende Bewegung machen. Ob diese links oder rechts herum vor sich geht, hängt davon ab, in welcher Richtung die schnellere Kreisbewegung stattfindet. Da die gezeichnete Bahn transversale, auf die Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles senkrecht gerichtete Schwingungen sind, so werden die Endpunkte der Schwingungsbahn  $ae$  Fig. 31 einen Schraubengang, eine Spirale, beschreiben. Hiermit ist die Erklärung der eigenthümlichen Schwingungen der Circumpolarisation gegeben. Man betrachtet dieselbe als das Resultat zweier entgegengesetzt rotirender Schwingungen und erfolgt dieselbe rechts oder links herum je in der Richtung der schnellern der beiden Kreisbewegungen.

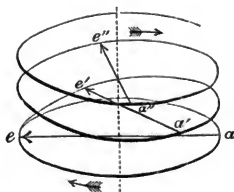


Fig. 31.

Die Circumpolarisation ist mittelst jedes beliebigen Polarisationsapparates, also auch des dazu eingerichteten Mikroskops sogleich zu erkennen. Während doppeltbrechende, geradlinig polarisierende Objecte zwischen den Analysator und Polarisator gebracht nur eine Aenderung in der Helligkeit des Gesichtsfeldes bewirken, (welche durch Drehen des Analysators auf völlige Dunkelheit gebracht werden kann,) und nur in ganz bestimmten Dicken Interferenz-

farben (s. Bd. 216, S. 257 dieser Zeitschrift) zeigen, löscht ein circumpolarisirender Körper bei keiner Drehung des Analysators das Licht völlig aus und erscheint stets in einer bestimmten Farbe, welche beim Drehen des Analysators in der Reihenfolge der Farben des Spectrums wechselt. Ueber die Natur dieser Farben kann uns das Spectroskop Aufschluss geben. Das Taschenspectroskop ist dazu ausreichend, besser das Spectralocular des Mikroskops, welches oben auf den Analysator gesetzt wird. Wären die Farben homogen, so müsste das Spectrum bei jeder Stellung nur die eine auch ohne Spectroskop sichtbare Farbe zeigen, in den übrigen Regionen dunkel sein. Man sieht aber im Gegentheil das ganze Spectrum beleuchtet mit Ausnahme einer Farbe, welche ein dunkler Absorptionsstreifen deckt. Dieser wandert beim Drehen des Analysators, je nachdem ob man links oder rechts dreht, je in derselben Richtung durch das ganze Spectrum und erscheint bei einer ganzen Umdrehung, nach dem Verschwinden an dem einen, wieder an dem entgegengesetzten Ende. Die fehlende Farbe im Spectrum ist allemal die Complementarfarbe derjenigen Farbe, welche das Gesichtsfeld ohne Spectroskop zeigt. Ist letzteres z. B. roth, so ist im Spectrum das Grün ausgelöscht. Wir sehen hieraus dass der die Circumpolarisation charakterisirende Drehungsgrad des Lichtstrahles keineswegs für alle homogenen Farben der gleiche, sondern für jede derselben ein unterschiedener bestimmter ist. Wir wissen nach unsern früheren Betrachtungen, dass dasjenige Licht vollständig ausgelöscht wird, dessen Schwingungsebene diejenige des Analysators rechtwinkelig schneidet. Es wird also bei kreisförmig polarisirtem, polychromatischem Lichte nur diejenige Farbe ausgelöscht, welche diese Bedingung erfüllt. Daher kommt es, dass beim Drehen des Analysators die verschiedenen Complementarfarben der betreffenden ausgelöschten Farben nach einander erscheinen. Hiernach bedarf es keiner Erklärung, dass bei unter Umständen erwünschter, ausschliesslicher Verwendung einer monochromatischen Lichtquelle, z. B. gelben Natriumlichtes, kein Farbenwechsel stattfinden kann, sondern dass beim Drehen des einen Nicol'schen Prismas die wechselnden Erscheinungen nur zwischen grösster Lichtstärke und völliger Dunkelheit liegen können.

Die Drehungsgrade für die einzelnen Spectralfarben nehmen mit der Brechbarkeit derselben zu, sind genau ermittelt worden und haben für die hervorragendsten Fraunhofer'schen Linien fol-

gende Werthe. Eine Quarzplatte von 1 mm. Dicke dreht die mit den Linien zusammenfallenden farbigen Strahlen

bei	A	B	C	D	E	F	G	H
um	12,67°	15,75°	17,32°	21,74°	27,54°	32,77°	42,60°	51,20°.

Man hat den Drehungsgrad einer solchen Platte als Einheit angenommen beim Vergleiche des Drehungsvermögens der übrigen Stoffe.

Mit zunehmender Dicke der Quarzplatte vergrößert sich der Drehungsgrad. Eine Quarzplatte von 3,75 mm. Dicke dreht das gelbe Licht bei der D Linie um 90°. Platten eines und desselben Stoffes von gleicher Dicke zeigen genau dieselbe Farbe. Da bei diesen in gleichen Räumen eine gleiche Menge von Moleculen sich befinden, so muss der Drehungsgrad von der Anzahl der auf dem Wege des Lichtstrahles schwingenden Molecüle abhängen. Daher kann man umgekehrt den Drehungsgrad als Maass zur quantitativen Bestimmung der Stoffe verwenden, nachdem man die Grösse des erstern für jeden Stoff durch Versuche ein für allemal festgestellt und gemerkt hat.

Die Eigenschaft, das Licht zu drehen, haben die betreffenden Stoffe keineswegs in allen drei Aggregatzuständen. Manche Stoffe drehen das Licht nur im festen, andere nur im aufgelösten, noch andere in beiden Zuständen. Die drehenden festen Stoffe krystallisiren in gewissen hemiëdrischen Formen, in denen bestimmte Kanten und Ecken in der Ausbildung einseitig bevorzugt, andere vernachlässigt sind. Diese Formen lassen sich unter dem Polarisationsmikroskop bis in die kleinsten sichtbaren Structurschichten eines Krystalles verfolgen, deren Kanten stets denjenigen des ganzen Krystalles parallel bleiben. Ein vorzügliches derartiges Präparat bilden einzeln liegende, durch Verdunsten aus wässriger Lösung erhaltene Asparaginkrystalle. Man erkennt die einzelnen Schichten in scharfen Conturen und den prachtvollsten verschiedenen Farben. Ob sich diese selbige Form bis auf die Atomengruppen hinab erstreckt, wissen wir nicht. Bestimmt aber haben die Molecüle in den der hemiëdrischen Form entsprechenden Richtungen bevorzugte Elasticitätsverhältnisse, welche nur diejenigen Lichtschwingungen gestatten, welche wir als Circumpolarisation kennen.

Während eine hemiëdrische Krystallform die Drehung in festen Stoffen erklärt, haben wir keinen solchen geometrischen nachweis-

baren Anhalt bei drehenden Flüssigkeiten. Manche feste nicht drehenden Stoffe zeigen im aufgelösten Zustande Circumpolarisation und zwar meist nur eine bestimmte. Bei gewissen Flüssigkeiten genügt aber schon eine Temperaturdifferenz, um die Drehung scheinbar aufzuheben, in Wirklichkeit aber, wie bei gesteigerter Differenz sichtbar wird, die Drehung in die entgegengesetzte zu verwandeln. Eine linksdrehende alkoholische Lösung von Invertzucker wird durch Erwärmen schon unter dem Siedepunkte rechtsdrehend. Demnach gilt für Flüssigkeiten nicht mehr die alte Charakteristik zur Unterscheidung von festen und gasförmigen Stoffen, dass in jenen Cohäsion und Expansion sich unter allen Umständen so völlig ausgleichen, dass, so lange der flüssige Zustand bestehen kann und nicht mit abnehmender Temperatur die überwiegende Cohäsion den festen, mit zunehmender Temperatur die Expansion den gasförmigen Zustand herbeiführt, völlige Homogenität stattfindet. Vielmehr können wir hier in Uebereinstimmung mit chemischen Thatsachen ebensowohl wie in den festen Stoffen eine bestimmte geometrische Anordnung der Molecüle mit dieser entsprechenden differenten Cohäsionsrichtungen aussprechen. Das Verhalten des polarisirten Lichtes gegen diese Flüssigkeiten, nöthigt uns dazu. Auch der verschiedenartige Brechungsexponent der Flüssigkeiten, welcher keineswegs stets der Dichtigkeit derselben proportional ist, sondern sich vielmehr chemischen Proportionsreihen in der Zusammensetzung ihrer Bestandtheile anschliesst, spricht für diese Annahme.

Ueber Circumpolarisation der Stoffe im dritten, dem gasförmigen Zustande wissen wir nichts. Die Schwierigkeit, dieselbe zu prüfen, liegt noch mehr als bei der spectroscopischen Prüfung auf Absorption in dem grossen räumlichen Abstände der einzelnen Molecüle von einander in Folge dessen die zu einer sichtbaren Drehung erforderliche Anzahl von Molecülen grössere Raumausdehnung erfordert, als die Prüfungsmethode anzuwenden gestattet. Die Absorption lässt sich wenigstens in einzelnen Fällen nachweisen, z. B. diejenige der Erdatmosphäre, welcher ein grosser Theil der im Sonnenspectrum erscheinenden Fraunhofer'schen Linien zukommt. Die Beobachtung der Circumpolarisation erfordert aber das Einstellen des Objectes zwischen den Analysator und Polarisator, was nur in sehr beschränkten Dimensionen ausführbar ist. Die Möglichkeit der Drehung des Lichtes in Gasen ist nicht ausgeschlos-

sen. Dieselbe setzt eine geeignete bestimmte Gruppierung der Atome voraus. Dass aber feste Atomengruppierungen in Gasen vorkommen, lassen uns bestimmte allotropische Zustände mancher Gase sowohl als die Uebereinstimmung mehrfacher Valenzverhältnisse mancher Stoffe mit entsprechenden mehrfachen Dampfdichten derselben annehmen. Man kann diese nicht auf bestimmte Attractionsverhältnisse allein zurückführen, ohne diesen entsprechende Beschaffenheit der Structur gelten zu lassen.

Wir haben bei der Betrachtung der Entstehung der drehenden Bewegung die Möglichkeit einer Rechts- und einer Linksdrehung nachgewiesen und in der That finden wir beide als Eigenschaften bestimmter Stoffe. Rechtsdrehende Stoffe sind z. B. Rohrzucker, Camphor, linksdrehende Invertzucker, Brucin, Nicotin. Es giebt aber auch Stoffe, welche in getrennten Individuen beide Eigenschaften haben, ohne sich im Uebrigen chemisch und physikalisch von einander zu unterscheiden. Wir kennen einen links- und einen rechtsdrehenden Bergkrystall, ein ebensolches Natriumchlorat. Nur im festen und krystallinischen Zustande drehen diese das Licht, im geschmolzenen, aufgelösten und amorphen Zustande nicht. Legt man in eine gesättigte nicht drehende Lösung von Natriumchlorat gleichzeitig rechts- und linksdrehende Krystalle desselben, so wachsen beide Arten in demselben Sinne weiter, ohne ihre einseitig angelegte Form und optischen Eigenschaften zu verändern. Man hat hieraus geschlossen, dass in der Grundform solcher Stoffe keine nach verschiedenen Dimensionen ungleichmässige Elasticitätsverhältnisse der Molecüle vorliegen, sondern dass die Stoffe diese erst durch die Krystallisation in zwei nicht congruenten hemiëdrischen Formen erlangen, von denen die eine links, die andere rechts dreht.

Die Drehungsgrade verschiedener Stoffe unter gleichen Bedingungen sind sehr von einander abweichend. Um einen vergleichenden Maassstab für dieselben zu gewinnen, hat Landolt, welchem wir sehr umfassende und genaue Untersuchungen in dieser Richtung verdanken, vorgeschlagen, als specifische Drehung denjenigen Winkel zu betrachten, um welchen die Polarisationsebene abgelenkt wird, wenn derselbe durch eine 0,1 Meter lange Schicht einer Flüssigkeit geht, welche in jedem Kubikcentimeter 1 g. drehender Substanz enthält. Da diese Bedingung nur für leicht lösliche Substanzen und Flüssigkeiten von der Schwere



des Wassers und darüber erreichbar ist, so muss man die spezifische Drehung der übrigen Flüssigkeiten von anderer Dichtigkeit oder anderer Concentration aus dem Verhältnisse ihres spezifischen Gewichtes oder ihres bekannten Gehaltes an drehender Substanz zu dieser genannten Normalstärke und dem gefundenen Drehungsgrade durch eine Gleichung berechnen.

Von den bekannten in flüssiger Form drehenden Stoffen giebt es wenige, z. B. den Rohrzucker in wässriger Lösung, deren Drehungsgrad einer zunehmenden oder abnehmenden Concentration der Lösung genau proportional steigt oder fällt. Nur für diese Stoffe giebt es ein constantes spezifisches Drehungsvermögen und nur für solche Stoffe ist die allgemein übliche, auf letzteres berechnete, analytische Methode anwendbar. Sie wird zwar vielfach in eben solcher Weise auf Stoffe mit nicht constantem spezifischen Drehungsvermögen, deren es viele giebt, ausgedehnt, führt aber zu nicht übereinstimmenden Resultaten und bringt dadurch mit Unrecht die Methode und die angewendeten Apparate in Misscredit. Dies ist z. B. beim Traubenzucker und Harnzucker der Fall. Für solche Stoffe müssen vorher die Drehungsgrade für jede Concentration empirisch ermittelt und tabellarisch verzeichnet werden, um Anhalt zu quantitativer optischer Bestimmung derselben zu erlangen.

Auch die Auswahl unter selber indifferenten Lösungsmitteln bewirkt wesentliche Veränderungen der Drehungsgrade eines und desselben Stoffes. Ja selbst die Gegenwart anderer gelöster oder flüssiger, nicht drehender Stoffe, von farbigen gar nicht zu reden, deren Einfluss selbstverständlich ist, da wir sahen, dass den einzelnen Farben verschiedene Drehungsgrade zukommen, bewirken grosse Abweichungen. Dieser Umstand zieht der Anwendung der Circumpolarisation zu analytischen Zwecken bestimmte Grenzen und zeigt, dass diese Methode eine genaue Kenntniss der chemischen Natur der Untersuchungsobjecte verlangt, wenn die Resultate der Beobachtung zuverlässig sein sollen. Auf alle diese Verhältnisse hier näher einzugehen, verbietet der Raum. Die meist in Fachzeitschriften veröffentlichten Originalarbeiten der hierum verdienten Forscher finden sich nebst Auszügen des Inhaltes zusammengestellt in „Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, I. Bd. 1. Abthl. Allgemeine und physikalische Chemie, bearbeitet von A. Naumann, Heidelberg 1877.“

Mit der Theorie der Polarisation jetzt vertraut, wenden wir uns jetzt zu dem für die Industrie wichtigsten Theile ihrer praktischen Anwendung: der Saccharimetrie.

Ferner möge hiermit die Aufmerksamkeit der Apotheker auf die sichere und schnelle Unterscheidung und quantitative Bestimmung der Chinaalkaloide vermittelt der Circumpolarisation gelenkt werden. Diese auf Grund der Untersuchung Oudemann's (s. Gmelin-Kraut) praktisch verworthe Methode findet sich in den „Studien über die Analyse der China-Alkaloide mit Hilfe des Mikroskops und Polarisators von Mathias Rozsnyay, Apotheker. (Uebersetzt aus dem ungarischen Originale.) Arad, 1878. Druck von Ungerleider & Hatos. Preis: 1 Mark.“ Die Beschreibung des einfachen billigen Apparates wird in Nachfolgendem gebracht werden.  
(Fortsetzung folgt.)

---

## Ein einfaches Rückschlagventil für Wasserstrahl- luftpumpen.

Von Robert Otto.

In No. 35 der Bunzlauer „Pharmaceutischen Zeitung“ findet sich u. A. ein kleiner, aber nichts desto weniger beachtenswerther, der „Schweizer Wochenschrift für Pharmacie“ entlehnter Aufsatz über „Wasserstrahlluftpumpen“, worin die Benutzung dieser einfachen Apparate, welche schon seit Jahren in chemischen Laboratorien sich das Bürgerrecht erworben und hier bekanntlich zur Beschleunigung der Operation des Filtrirens, zum Auspumpen von Exsiccatoren-Glocken, zu Destillationen im luftverdünnten Raume und anderen Operationen mehr Verwendung gefunden haben, auch für rein pharmaceutische Zwecke, namentlich zum Eindampfen von Extractbrühen u. dergl. unter Hinweis auf die geringen, in Anbetracht des Nutzens, welchen sie gewähren, fast verschwindenden Anlage- und Unterhaltungskosten, warm empfohlen wird.

Um bei Druckschwankungen in der Wasserleitung oder plötzlichem Abstellen des Wasserzuflusses ein Zurücksaugen des abfließenden Wassers in den evacuirten Raum — beispielsweise den Filtrirkolben — zu verhindern, schaltet man entweder, wie auch der angezogene Aufsatz empfiehlt, zwischen Pumpe und Kolben

eine Sicherheitsflasche ein, welche das etwa übertretende Wasser aufnimmt, oder man bringt an den Pumpen besondere Ventile an, welche einen Rückschlag des Wassers überhaupt nicht gestatten. Mit einem solchen Rückschlagventile ist z. B. die von H. Fischer construirte Pumpe versehen worden, welche von der Firma Dreyer, Rosenkranz und Droop in Hannover bezogen werden kann.<sup>1</sup>

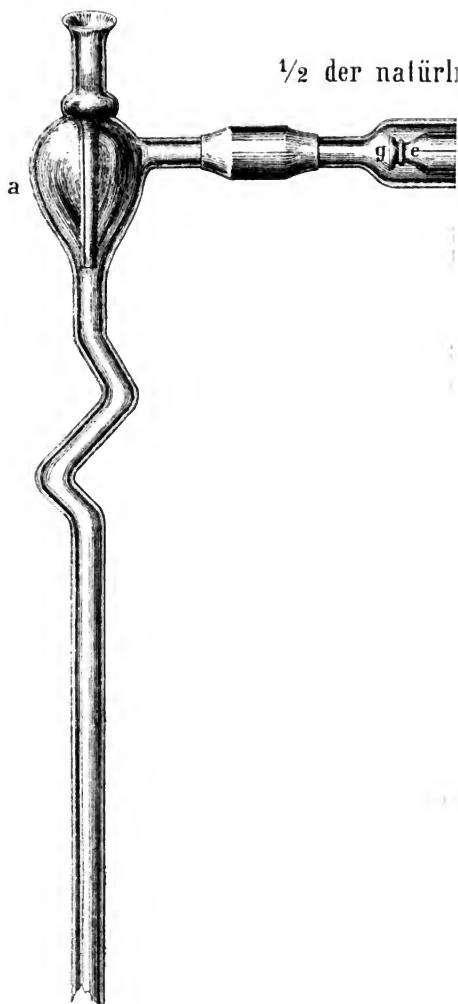
Bei Anbringung der Wasserluftpumpen in dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium des hiesigen neuen Polytechnikums trat auch an mich die Frage heran, wie der Unannehmlichkeit des Wasserrückschlages am billigsten und sichersten entgegengewirkt werden könne und bei dieser Veranlassung construirte mein damaliger Assistent Herr Dr. Pauly unter Verwerthung des Principes des bekannten Bunsen'schen Kautschukventils eine Vorrichtung, die sich in den zwei Jahren, welche sie nunmehr unausgesetzt benutzt wird, so bewährt hat, dass ich keinen Anstand nehme, dieselbe weiteren Kreisen zu empfehlen.

Diese einfache Vorrichtung, welche sich Jedermann mit der grössten Leichtigkeit selbst anfertigen kann, besteht aus einer Glasröhre *b* von der aus beistehender Zeichnung sich ergebenden Form, welche zwischen die Pumpe *a* und das zu evacuierende mit dem T-Rohre *cd* zu verbindende Gefäss eingeschaltet wird. *cd* ist mittelst eines Kautschukstopfens luftdicht in *b* angebracht und endigt in einem bei *g* abgeschnürten Endchen Kautschukschlauch, welches mit einem durch ein recht scharfes Messer herzustellenden, penetrirenden Längsschnitt *ef* versehen ist und in seinem Innern einen soliden Glaskörper — ein Stückchen eines Glasstabes —, der nicht völlig die Höhlung des Schlauches erfüllt, beherbergt. Der Einschnitt versieht die Stelle des Sicherheitsventils, indem er der in der Richtung von *c* nach *a* sich bewegenden Luft den Durchtritt gewährt, sich aber schliesst, sobald aus irgend welchem Grunde in *b* von *a* Wasser gesogen wird.

---

1) Eine Abbildung der Pumpe, welche zuerst in Dingl. polyt. Journ. Bd. 225 auf S. 125 und in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. pro 1876 auf S. 747 beschrieben worden ist, befindet sich auch in Graham-Otto's Lehrb. d. anorg. Chem. 5. Aufl., bearbeitet von A. Michaelis, welches in dem Capitel „Wasserluftpumpen“ das für den Chemiker Wissenswerthe über den Gegenstand in übersichtlicher und fasslicher Weise auf S. 241 — 254 in Abthl. I. bringt.

Die Pumpe kostet 17,5 M., mit Vacuummeter 30 M. Das Rückschlagventil ist beschrieben in Dingl. Journal, Bd. 225, S. 125.



Wie gesagt, hat sich dieses Ventil durchaus bewährt; nie ist es vorgekommen, dass in das mit der Pumpe verbundene Rohrsystem, welches nach den Plätzen der Praktikanten hinführt, Wasser eingetreten ist. Dem an der Fischer'schen Pumpe vorhandenen metallenen Rückschlagventile gegenüber hat es den nicht hoch genug anzuschlagenden Vorzug der grösseren Haltbarkeit bei Einwirkung von Säuredämpfen, auch kann es im Falle seiner Abnutzung ausnehmend leicht durch Substitution eines neuen Endchens Kautschukschlauch restituirt werden.

Die in der Zeichnung dargestellte Pumpe ist die von Geissler construirte, welche sich durch ihre Billigkeit (sie kostet nur 0,75 M.) und, da sie ganz aus Glas besteht, auch durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuredämpfe vortheilhaft vor anderen Pumpen auszeichnet. Sie empfiehlt sich namentlich dann, wenn es sich nicht um Herstellung eines völligen Vacuums, sondern nur um Beschaffung eines luftverdünnten Raumes, wie beispielsweise bei der Operation des Filtrirens oder Aspirirens handelt. In meinem Laboratorium dient eine solche an der Stirnseite jedes Doppelarbeitstisches in einem mit einer Glasthür versehenen Kasten angebrachte Pumpe für den Gebrauch von je vier Praktikanten. Zu dem Zwecke führt von ihr bis zur Mitte des Arbeitstisches ein Bleirohr, welches an seinem Ende vier radial um einen Punkt angebrachte Schlauchhähne trägt, die die Verbindung mit den zu evacuierenden auf den Arbeitsplätzen sich befindenden Gefässen ermöglichen. — Der in der Zeichnung mit *d* bezeichnete absteigende Schenkel der mit der Ventilvorrichtung verbundenen Röhre dient zur Messung des Grades der erzielten Luftverdünnung, er mündet unter Quecksilber und kann natürlich entbehrt werden, wenn man keinen Werth darauf legt, die Luftverdünnung zu constatiren. Statt dieses geraden 760 mm. langen Rohres kann natürlich zur Barometerprobe auch ein kürzeres U förmig gebogenes benutzt werden.

Die Wahl der Form der Wasserluftpumpen in einem bestimmten Falle werde nicht nur durch die beabsichtigte Verwendung, sondern auch durch die localen Verhältnisse, wie z. B. die Lage des Arbeitsraumes, die Menge des zu Gebote stehenden Wassers und den Druck desselben bestimmt. Wo beispielsweise nur wenig unter schwachem Drucke ausströmendes Wasser, aber das nöthige untere Gefälle zur Verfügung steht, wähle man eine Pumpe, deren Wirkung auf dem Gewichte einer schwach bewegten hängenden

Wassersäule von geringem Querschnitte beruht, also z. B. die Bunsen'sche Pumpe; wo hingegen kein unteres Gefälle, aber eine Hochdruckwasserleitung vorhanden ist, ziehe man eine Pressionspumpe d. h. einen Apparat vor, dessen Wirkung, wie die der Arzberger-Zulkowsky'schen Pumpe auf der Geschwindigkeit eines Wasserstrahles basirt, welcher sich in einer sich nach unten etwas erweiternden Röhre bewegt. Die letztgenannte ganz aus Metall bestehende theuere Pumpe ist natürlich für Destillationen, bei welchen sich saure Dämpfe entwickeln, nicht zu verwenden; für derartige Zwecke empfiehlt sich die erwähnte weit billigere und haltbarere Geissler'sche.

Braunschweig im August 1880.

## B. Monatsbericht.

**Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober.** — Nach einer Mittheilung des Prof. Hempel in Dresden bestimmt man in den Quecksilberbergwerken zu Idria das Quecksilber im Zinnober nach folgender leicht ausführbarer und äusserst expeditiver Methode. Eine abgewogene Menge Rohzinnober wird mit Mennige — wegen der im Rohzinnober enthaltenen bituminösen Substanzen — gemischt in einen Porzellantiegel gebracht, dieser mit einem genau tarirten, nach innen etwas vertieften Deckel aus reinstem, absolut kupferfreien Golde bedeckt und der Tiegel erhitzt. Während des Erhitzens wird in die Höhlung des Deckels Wasser gegeben und dasselbe nach dem Maasse des Verdampfens fortwährend erneuert, damit der Deckel eine höhere Temperatur als 100 Grad nicht annehmen kann. Nach Beendigung der Operation ergiebt die Gewichtszunahme des Tiegeldeckels die Menge des vorhandenen Quecksilbers. Einfaches Ausglühen genügt, um den Deckel für die nächste Analyse wieder brauchbar zu machen. (*Pharm. Centralh.*, 1880. No. 41.) G. H.

**Das polytechnische Notizblatt** von Dr. R. Böttger bringt in No. 18 d. Jahrg. folgende recht interessante kleinere Mittheilungen.

1) Eine wesentliche Verbesserung bei der Fabrication von Schiesswolle besteht darin, dass man das dem Säuregemisch entnommene Präparat nicht sogleich direct in eine

grössere Menge kalten Wassers einträgt, sondern dass man die durch einfaches Ausdrücken oberflächlich von Säure befreite Wolle einige Tage lang der freien Luft aussetzt und hierauf erst die Procedur des vollständigen Entsäuerns und Auswaschens damit vornimmt.

2) Eine interessante Farbenreaction. Schüttelt man in einem Reagensglase ein wenig (eine kleine Messerspitze voll) Rosanilin mit wässriger schwefliger Säure, so löst sich dasselbe völlig farblos darin auf; fügt man zu einer solchen Lösung eine kaum wägbare Spur einer aldehydartigen Flüssigkeit oder ein Tröpfchen Chloral, so wird dieselbe in dem einen Falle aufs prächtvollste purpurroth und in dem anderen Falle schön violett gefärbt, während Chloralhydrat keine Färbung verursacht.

3) Um Antimon als zartes sammetschwarzes Pulver zu erhalten, versetzt man den officinellen Liquor stibii chlorati so lange mit destillirtem Wasser, bis das dabei sich abscheidende basische Chlorantimon (das sogen. Algarothpulver) beim Umschütteln eben wieder zu verschwinden aufhört und fügt dann einige kleine Stücke von Aluminiumdraht hinzu. Unter stürmischer Entwicklung reinsten Antimonwasserstoffgases sieht man dann das Antimon sich in der genannten Form abscheiden.

4) Man kann Ozon auf chemischen Wege in weit grösserer Menge und in kürzerer Zeit als bisher bereiten, wenn man auf den Boden einer grossen geräumigen Flasche anstatt Wasser, wie Schönlein seiner Zeit vorgeschrieben, eine mässig concentrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali in ungefähr zollhoher Schicht bringt und in diese Lösung eine Stange Phosphor derart einlegt, dass dieselbe zur Hälfte aus der Flüssigkeit herausragt.

G. H.

**Das bromwasserstoffsäure Homatropin.** — Durch das Studium der Alkaloidzerfällung hat sich eine neue Bahn für Gewinnung ebenso wirksamer wie interessanter Arzneimittel eröffnet. Es ist auf diesem Wege gelungen, einzelne Wirkungsarten mächtiger Alkaloide in ihren Zerfällungsproducten mit Verdrängung oder Abminderung giftiger Eigenschaften derselben zu isoliren, wobei es von besonderem Vortheil erscheint, dass diese Zerfällungsproducte in Wasser leicht löslich und somit subcutan verwendbar sind.

Wie nun vor mehreren Jahren durch Spaltung aus dem Morphin das Apomorphin hergestellt worden ist, welches wegen seiner raschen brechenerregenden Wirkung mit Ausschluss des narcotischen Principis sich einen gesicherten Platz unter den Arzneimitteln errungen hat, so ist es in jüngster Zeit, namentlich den Bemühungen Ladenburg's, gelungen, durch Spaltung des Atropin mittelst Salzsäure in Tropin und Tropsäure das Homatropin, von

ihm so genannt, darzustellen, welches mit Bromwasserstoffsäure verbunden ein wichtiges, besondere Vortheile bietendes Pupillenerweiterungsmittel bildet und berufen zu sein scheint, das Atropin aus dem Arzneischatz zu verdrängen. Während nämlich die Accomodationslähmung bei der Pupillendilocation durch Atropin in sehr unangenehmer, oft schädlicher Weise mehrere Tage, mitunter Wochen und Monate lang fort dauert, ist dieselbe bei der Anwendung von Homatropin schon nach wenigen Stunden in der Abnahme begriffen und nach 24 Stunden völlig verschwunden.

Hierzu kommt noch ein zweiter Vorzug von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit des Homatropins vor dem Atropin: die viel geringere Giftigkeit des ersteren. Nach dieser Richtung hin hat Dr. Fronmüller sehr eingehende Versuche gemacht; derselbe fing mit  $\frac{1}{2}$  mg. an, welches er einem jugendlichen Arbeiter in den Vorderarm einspritzen liess. Der Versuch blieb ohne alle Wirkung. Dann nahm er bei verschiedenen Kranken 1 mg., dann 3 auf die Spritze, dann  $3\frac{1}{2}$ , dann 4, ebenfalls ohne Wirkung. Bei 5 mg. angekommen, liess er Pillen zu je 0,005 Homatropingehalt fertigen und stieg damit allmählich bis zu 12 im Tag, wobei dreimal 4 Stück mit mehrstündigen Pausen genommen wurden. Da sich nun auf dieser Höhe der Gaben einige leichte Intoxicationssymptome bemerklich machten, als Trockenheit und Kratzen im Hals, Eingenommenheit des Kopfes, einiger Schwindel, so hielt Verf. es für rathsam, nicht weiter zu gehen. Merkwürdiger Weise zeigte sich keine Spur von Puppillenerweiterung bei diesen Versuchen, so dass man aus denselben die sichere Thatsache entnehmen darf, dass das Homatropin in bedeutend geringerem Grade giftig ist, als das Atropin. (*Nach Med. Centr.-Zeitung, 1880, No. 66.*) G. H.

**Tonga.** — Die neuerdings als Antineuralgicum Aufsehen erregende Droge, welche unter dem Namen Tonga nach London importirt worden ist, stammt von den Fidji-Inseln und besteht aus einem Gemisch von Rindenpartikelchen, Blättern und Holzfasern in so kleinen Fragmenten, dass der botanische Charakter schwer zu bestimmen ist. Nach Holmes dürften verschiedene Pflanzen, u. A. vielleicht Rhophanidophora vitiensis Seem. daran participiren. Diese Fragmente befinden sich in kleinen Packeten von der Grösse einer Orange, die in ein Stück Cocosnussblatt eingewickelt sind. Beim Gebrauche wird das unversehrte Packet zehn Minuten lang in etwa  $\frac{1}{3}$  Liter kaltes Wasser gesteckt, dann darin ausgedrückt und der so bereitete Auszug in Dosen von je einem Weinglase voll (3 mal täglich eine halbe Stunde vor der Mahlzeit) genommen. Oft soll schon den zweiten oder dritten Tag Erfolg bei Neuralgien eintreten. Das Packet wird an einem trocknen Orte aufgehängt und kann immer wieder, angeblich ein ganzes Jahr hindurch, zu Auszügen benutzt werden. In London sollen jetzt auch eine Tinctur



und ein Infusum aus der Droge als pharmaceutische Präparate vorkommen. (*Nach Medic. Centr.-Zeitung, 1880, No. 65.*) G. H.

**Anwendung des Ceriumoxalat gegen Husten.** — Cheesmann hat eine Reihe von Versuchen über die Wirksamkeit des Cerium oxalatum gegen Husten angestellt und fasst die ziemlich befriedigenden Resultate in Folgendem zusammen:

1) Man darf das Mittel in Dosen von 0,6 oder mehr drei Mal täglich geben und zwar während mehrerer Tage, die Anfangsdosis für einen Erwachsenen ist 0,3.

2) Das einzige dabei auftretende unangenehme Symptom ist eine geringe Trockenheit während der ersten Tage.

3) Die Wirkung ist wahrscheinlich am günstigsten, wenn man das trockne Pulver nimmt.

4) Der Erfolg wird erst nach 2 — 3 Tagen deutlich und dauert der Einfluss des Mittels einige Tage fort, nachdem man den Gebrauch desselben aufgegeben hat.

5) Gegen chronischen Husten ist es Morgens und Abends nüchtern zu nehmen, im Nothfall auch den Tag über einige Dosen.

6) Es übt keinen störenden Einfluss auf den Magen aus, auf Uebelkeit und schlechte Verdauung wirkt es im Gegentheil sehr günstig.

7) Die käuflichen Präparate sind von ungleichem Werthe.  
(*Nach Medic. Centr.-Zeitung, 1880, No. 64.*) G. H.

**Conservirung des Weinmostes mittelst Salicylsäure.** — Mehrfach früher im Kleinen gemachte Versuche, welche Dr. F. von Heyden im letzten Herbst im Grossen wiederholen liess, haben das erfreuliche Resultat ergeben, dass es nicht nur gelingt, den Most mit 20 bis 25 g. per Hectoliter jahrelang zu conserviren (wie derselbe heute noch 1877er Most im Keller hat, der vortrefflich schmeckt), sondern auch, was viel wichtiger ist, den solchergestalt conservirten Most wieder in Gährung zu bringen. Es ist nämlich nur nöthig, dem mit Salicylsäure stumm gemachten Most für jedes Gramm zugesetzter Salicylsäure 4 Decig. calcinirter Soda zur Neutralisation zuzugeben und dann mit etwas Bodengeläger anderen Weines oder Hefe die Gährung einzuleiten. Es dauert nicht lange, so gähren diese Moste, wie die nicht vorher salicylirten. (*Polyt. Notizbl., 1880, No. 17.*) G. H.

**Bestimmung der Phosphorsäure im Biere.** — Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Biere sind nach E. Geissler drei Methoden im Gebrauch, directes Titiren des Bieres mit Uranlösung, Titiren der Asche des Bieres mit Uranlösung, Fällen der salpetersauren Lösung der Asche mit Molybdän. Jede der drei Methoden giebt gewöhnlich etwas abweichende Resultate. Ins-

besondere liefert das Titiren der Asche des Bieres sehr niedrige Resultate, wenn man die Asche stark geglüht hat, sie nun auflöst und die Lösung sofort weiter behandelt. Es kommt dies daher, dass die phosphorsauren Salze der Pflanzen und Früchte, also auch der Auszüge derselben, nicht nur als neutrale, sondern auch als einfach- und zweifachsaure Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure vorhanden sind und dass diese letzteren durch Glühen und reducirende Substanzen in pyro- und metaphosphorsaure Salze übergehen, welche durch Uran nicht wie die dreibasische Phosphorsäure gefällt werden. Man muss bei der Analyse der Aschenbestandtheile des Bieres genau verfahren, wie es für die Analyse von Aschenbestandtheilen der Pflanzen in jedem agriculturchemischen Lehrbuch vorgeschrieben ist: Verkohlen, nicht Glühen der organischen Substanz — hier des Bierextractes — bei möglichst niedriger Temperatur, Uebergiessen und Eindampfen der kohligten Masse mit concentrirter Salpetersäure; erst die dann erhaltene Lösung kann man zur Analyse verwenden und sollte man, wenn nur eine Phosphorsäurebestimmung auszuführen ist, stets die Molybdänmethode und nur bei Reihen von Untersuchungen die Uranmethode anwenden, da nur eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure ein Kriterium für etwa stattgehabte Verfälschung des Bieres geben kann.

Auch das directe Titiren des Bieres mit Uran ist nicht genau, da das Titiren mit Uran überhaupt nur dann brauchbare Resultate giebt, wenn man dasselbe mit gleichartigen Flüssigkeiten, auf die die Uranlösung speciell eingestellt ist, ausführt. Gleichartige Flüssigkeiten aber stellen die verschiedenen Biersorten, die bald hell, bald ganz dunkel gefärbt sind, und 3 bis 6 und mehr Procent Extract enthalten, nicht dar. Dr. Skalweit schlägt neuerdings vor (Corr.-Bl. anal. Chem. III. 122), die Biere vor dem Titiren mit feingepulverter Knochenkohle zu entfärben. Ganz abgesehen davon, dass er auf diese Weise eine Substanz, welche sehr reichlich Phosphate enthält, mit einer schwachsauren Flüssigkeit schüttelt, ist diese Manipulation auch so umständlich, dass man ebenso gut die Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche, auf die jedenfalls genaueste Art vornehmen kann.

Gleichzeitig sei noch erwähnt, dass L. Meyer-Harburg Versuche angestellt hat darüber, ob Hopfenextract und Hopfensäuren einen wesentlichen Einfluss ausüben können bei der directen Titration des Bieres. Es zeigte sich, dass dieselben Uran fällen, wenn auch, da sie nicht in grosser Menge vorhanden sind, in nur geringem Maasse. Bei sehr stark gehopften Bieren kann die Menge des durch die genannten Körper gefällten Urans immerhin 7—8 mg.  $P^2O^5$  entsprechen. (*Pharm. Centralh.*, 1880. No. 40.) G. H.

**Herstellung der Gerbsäure in krystallnadelähnlicher Form.** — Zur Darstellung eines krystallnadelähnlichen Tannins

wird nach dem Patent der chemischen Fabrik vormals Schering die Lösung desselben im Vacuum soweit eingedampft, dass die erkaltete Masse sich brechen lässt, ohne zu kleben. Dieses Extract-Tannin wird in einen doppelwandigen mit Dampf geheizten Kessel gebracht, dessen Boden durchlöchert ist, so dass durch diese feinen Oeffnungen das erwärmte und dadurch erweichte Tannin heraustritt und sich, da der Apparat hoch gestellt ist, während des Herabfallens zu einem feinen Faden ausspinn. Dieser Tanninfaden fällt durch den angewärmten Raum auf einen schnell rotirenden Metallcylinder, von welchem man das fertige Präparat in langen Fäden abnimmt; dieselben sind beim Erkalten sehr spröde und zerbrechen beim Zerkleinern zu goldglänzenden nadelähnlichen Fragmenten. —

Das so erhaltene Tannin ist in Folge seiner glasigen Beschaffenheit nicht hygroskopisch, ballt sich nicht zusammen, löst sich leicht und klar auf und enthält, da es bei sehr niedriger Temperatur hergestellt ist, keinerlei Umwandlungsproducte der Gerbsäure.  
G. H.

**Krystallisirtes Chlorophyll.** — Gautier hatte vor einiger Zeit die Mittheilung gemacht, dass es ihm gelungen sei, Chlorophyll in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Wie Hoppe-Seiler hierauf in der Zeitschr. f. phys. Chemie bemerkt, ist dasselbe jedoch wahrscheinlich ein Gemenge von Erythrophyll, Chlorophyllen und etwas Wachs. Beide genannten Farbstoffe erhält man durch Alkohol aus Chlorophyll; der erstere ist grünlichweiss, im durchfallenden Lichte roth, der andere, in Nadeln krystallisirende, im auffallenden Lichte dunkelgrüne, im durchfallenden braune Farbstoff scheint dem Chlorophyll der lebenden Pflanze nahe zu stehen; seine alkoholischen und ätherischen Lösungen zeigen die rothe Fluorescenz und eine starke Absorption zwischen B. und C., so wie Streifen in Gelb und Grün, die relativ etwas stärker sind, als in frisch bereiteten Chlorophylllösungen. Die Krystalle sind beständig. Verf. nennt diesen Farbstoff Chlorophyllan. (*Durch Pharm. Zeitschr. f. Russl., 1880, No. 16.*) G. H.

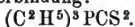
**Styrax liquidus.** — Behufs Reinigung des *Styrax liquidus* (den die Pharm. German. im Gegensatz zu anderen Pharmacopöen in ungereinigtem Zustande verwenden lässt) empfiehlt Dr. J. Biel an Stelle des Lösens desselben in Alkohol, Filtration und Abdampfen bis zur Consistenz, wobei ein Verlust von 30% und mehr nicht zu vermeiden ist, die Behandlung des *Styrax* mit Steinkohlenbenzin. *Styrax* löst sich darin mit grösster Leichtigkeit, die Lösung filtrirt leicht und giebt beim Verdunsten auf dem Dampfbade eine klare, hellbraune, kaum von Tolubalsam zu unterscheidende Masse, die sich vorzüglich zur pharmaceutischen Verwendung

eignet. Die Ausbeute beträgt mindestens 90 %, der Rückstand ist trocken, pulverförmig, mit Holzsplintern vermischt. Derart gereinigter Styrax löst sich vollkommen klar in Chloroform, Aether und Aceton, nur theilweise unter Abscheidung harziger Flocken in Alkohol, gar nicht in Petroleumbenzin. Kalilauge zersetzt ihn unter Bildung von zimmtsaurem Kali und Abscheidung von Styrol. (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1880, No. 16.) G. H.

**Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff.** — In der bekannten, auch im Archiv schon mehrmals erwähnten Streitsache der Grosshandlung Schimmel & Co. in Leipzig gegen eine russische Firma, welche der ersteren zweifellos mit Schwefelkohlenstoff verfälschtes Senföl geliefert hatte, war auch Prof. A. W. Hofmann als Sachverständiger befragt worden. Die russische Firma gab nämlich an, der Schwefelkohlenstoffgehalt erkläre sich dadurch, dass in Russland eine besondere Varietät *sinapis juncea* zur Darstellung des Senföls diene, während im übrigen Europa *sinapis nigra* zur Verwendung komme. Hofmann erklärte direct das Vorkommen erheblicher Mengen von  $\text{CS}^2$  im natürlichen Senföle für unwahrscheinlich und stellte entsprechende Versuche an. Das Oel wurde aus zweifellos ächtem Samen von *sinapis juncea* in den Werkstätten obiger Firma dargestellt, es zeigte alle Eigenschaften und namentlich auch den Siedepunkt des normalen Senföls. Nach dem gewöhnlichen Verfahren, welches auf der Ueberführung des  $\text{CS}^2$  in xanthogensaures Alkali, aus welchem das charakteristisch gelbe Kupferxanthogenat dargestellt wird, beruht, konnte kein  $\text{CS}^2$  nachgewiesen werden. Nach E. Luck (*Ztschr. f. analyt. Chem.*) wird die schwefelkohlenstoffhaltige Flüssigkeit, durch Abdestilliren der zu untersuchenden Probe erhalten, mit absolutem Alkohol gemischt, alkoholisches Kali zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird dann mit  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  versetzt und mit  $\text{CuSO}^4$  gefällt.

Eine geringe Modification dieses Versuches liess jedoch die Gegenwart von  $\text{CS}^2$  erkennen. Zu dem Ende wurde ein Balon mit ca. 50 g. des zu prüfenden Senföls in ein Wasserbad gestellt, mit einem Entbindungsrohre versehen, dessen Mündung in alkoholisches Kali tauchte, und alsdann durch beide Flüssigkeiten ein langsamer Luftstrom geleitet. Schon nach wenigen Stunden entstand auf Zusatz von  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  und  $\text{CuSO}^4$  ein intensiv gelber Niederschlag, wodurch die Gegenwart von  $\text{CS}^2$  in dem Oel aus *Sinapis juncea* unzweifelhaft nachgewiesen war. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich das Xanthogenat nicht, da sich dasselbe bei  $100^\circ$  sofort schwärzt und auch in vacuo fortwährend Dämpfe entwickelt, so dass sich kein constantes Gewicht erzielen liess. Dagegen giebt Triäthylphosphin brauchbare Resultate. Man erhitzt das Senföl in einer tubulirten Retorte im Wasserbade; die

Retorte steht mit Kühler und Vorlage in Verbindung und an diese reihen sich 3 weite Probirrohren, welche zunächst Natronlauge und darauf schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten. Nun wird ein Strom trockener  $\text{CO}^2$  durch das erwärmte Senföl geleitet, welcher den ganzen Apparat durchströmt. Ist  $\text{CS}^2$  vorhanden, so färbt sich schon nach kurzer Zeit die Triäthylphosphinlösung rosenroth und bald erscheinen auch die schönen morgenrothen Prismen der Verbindung:



Der Versuch wird mehrere Stunden fortgesetzt, die Krystalle werden auf gewogenem Filter gesammelt, im Vacuum getrocknet und gewogen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Senföl aus <i>Sinapis juncea</i> . . . . .	0,41 % $\text{CS}^2$ ;
Senföl aus <i>Sinapis nigra</i> . . . . .	0,51 - $\text{CS}^2$ ;
Senföl künstlich aus Jodallyl und Schwefel-	
cyanammonium . . . . .	0,32 - $\text{CS}^2$ .

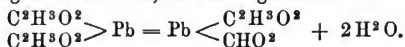
Die Senföle aus den verschiedensten Quellen enthalten demnach minimale Mengen von  $\text{CS}^2$ . Auch E. Mylius (dies Archiv) hat schon darauf hingewiesen, dass  $\text{CS}^2$  im künstlichen Senföle vorkommt. Hofmann glaubt, dass sich bei Darstellung des Senföls unter dem Einflusse des Wasserdampfes kleine Mengen in Allylamin und Derivate desselben auf der einen und  $\text{CO}^2$  und  $\text{H}^2\text{S}$  auf der anderen Seite zerlegen. Unter dem Einflusse von  $\text{H}^2\text{S}$  verwandelt sich aber nach Sell das Phenylsenföl langsam in Schwefelkohlenstoff und Diphenylsulfoharnstoff. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1732.) C. J.

**Wassergehalt des Chininsulfats.** — O. Hesse hält seine frühere Angabe, dass chemisch reines und völlig unverwittertes Chininsulfat mit 8 Moleculen = 16,17 % Wasser krystallisirt, aufrecht. Er hat noch nie ein Sulfat mit  $7\text{H}^2\text{O}$  = 14,4 % bemerkt, welches unverwittert war. Unverwittertes Chininsulfat mit weniger Wassergehalt deutet sofort auf eine Beimischung von Cinchonidinsulfat, welches mit nur  $6\text{H}^2\text{O}$  krystallisirt. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1517.) C. J.

**Ueber neue Nitrophenole** berichtet F. Fittica. Derselbe will ausser dem kürzlich besprochenen vierten Mononitrophenol nun noch ein viertes Amidophenol und ein neues fünftes Nitrophenol entdeckt haben. Verfasser, der augenblicklich ziemlich allein gegen die herrschende Kekulé'sche Benzolhypothese ankämpft, ist überzeugt, dass in Zukunft es allgemein zur Geltung kommen wird, dass Isomerien der aromatischen Körper sich nicht nur in den durch obige Hypothese gezogenen Schranken bewegen. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1535.) C. J.

**Alkannin.** — Den reinen Farbstoff stellten Carnelussi und Nasini aus dem rohen käuflichen Alkannin — durch Ausziehen der Wurzel von *Anchusa tinctoria* mit Petroleumäther gewonnen — dar durch Extrahiren mit schwacher Kalilauge, mehrmaliges Schütteln der indigblauen Lösung mit Aether, der eine zwiebelroth gefärbte Substanz aufnimmt, und Fällern mit  $\text{CO}_2$ . Dieser Process wurde zweimal wiederholt, das gefällte und im Vakuum getrocknete Alkannin wurde in Aether gelöst und durch Verdunsten der filtrirten Lösung rein erhalten. In diesem Zustande bildet es eine dunkelbraunrothe, leicht zerreibliche Masse mit metallischem Reflex, ist am besten in Eisessig und Chloroform löslich und hat die Zusammensetzung  $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{O}^4$ . (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 13, 1514.)  
C. J.

**Doppelsalz von Ameisensäure-essigsäurem Blei.** — Löst man nach J. Plöchl 3 Theile essigsäures und 1 Theil Ameisensäures Blei in möglichst wenig heissem Wasser, so krystallisirt nach einigem Stehen der erkalteten Lösung oder beim Versetzen derselben mit Alkohol ein Doppelsalz in zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln aus, das die folgende Zusammensetzung hat:



Es verliert sein Krystallwasser über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  nicht. In verschiedenen Lehr- und Handbüchern wird angegeben, dass man Ameisensäure und Essigsäure mit Hülfe ihrer Bleisalze leicht trennen kann, da das essigsäure Blei in Alkohol löslich, das Ameisensäure aber unlöslich ist. Diese Trennung wird aber durch die Bildung und das Verhalten dieses Doppelsalzes, welches immer auftritt, sowie man die beiden Säuren in ihre Bleisalze überführt, ganz unmöglich. Ebenso wenig kann der Verfasser die Angaben bezüglich der Löslichkeit des Bleizuckers in Alkohol bestätigen. Es soll sich 1 Thl. in ungefähr 8 Thln. starkem Alkohol lösen, während sich 1 Thl. erst in 15—16 Thln. 80 % Weingeistes löste; stärkerer Alkohol löst noch viel weniger. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 13, 1645.)  
C. J.

**Bestimmung des Cichoriengehaltes in verfälschtem Kaffee.** — Dr. W. L. Hiepe empfiehlt folgendes Verfahren als ziemlich genaue Resultate gebend. 25 g. Kaffee werden in einer Platinschale eingeäschert, mit 100 C.C. Wasser aufgenommen, die etwas alkalische Lösung mit verdünnter  $\text{HNO}^3$  neutralisirt und das Chlor mit Silberlösung titirt. Letztere wird von einer Stärke genommen, dass 1 C.C. = 0,001 Cl ist. Aechter Kaffee enthält 0,03 % Cl, resp. 25 g. verlangen zur Titrirung 7,5 C.C. Silberlösung. Cichorie dagegen enthält viel mehr Chlor, 0,28 % Cl; es sind demnach zur Austitrirung von 25 g. 70 C.C. Silberlösung

erforderlich. Man braucht also bei Anwendung von 25 g. des zu untersuchenden Kaffees nur 7,5 C. C. von der Anzahl der verbrauchten C. C.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung abzuziehen und durch 0,625 zu dividiren, um direct den Procentsatz der beigemengten Cichorie zu finden. (*Deutsch-Amerik. Apoth.-Ztg.* 1880, No. 12.) C. J.

**Die Alkaloide der Jaborandiblätter.** — Mit der Untersuchung derselben haben sich neuerdings auch Dr. E. Harnack und Dr. H. Meyer befasst. Es gelang denselben, neben dem Pilocarpin ein zweites Alkaloid nachzuweisen, welches leicht aus dem ersteren entsteht, sich in vielen käuflichen Pilocarpinpräparaten vorfindet, in seiner Wirkung aber mit dem Atropin vollkommen übereinstimmt, während das Pilocarpin nach den meisten Richtungen hin dem Nicotin durchaus analog wirkt. Dem neuen Alkaloid geben die Verfasser den Namen Jaborin.

Die Constatirung von Jaborin in Pilocarpinpräparaten geschieht am sichersten durch den physiologischen Versuch am Froschherz, da das Jaborin vermöge seiner atropinartigen Wirkung schon in äusserst kleinen Mengen die Hemmungsapparate des Herzens lähmt.

Das reine Pilocarpin entspricht der Formel  $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^2$ .

Zur Trennung des Jaborins vom Pilocarpin wurden käufliche jaborinhaltige Pilocarpinpräparate beziehungsweise die Rohsubstanz verwandt; dieselbe wurde in  $\text{H}^2\text{O}$  gelöst, mit  $\text{HCl}$  versetzt, filtrirt und Sublimat hinzugefügt, bis die anfänglich milchige Trübung in einen Niederschlag überzugehen anfang. Durch gehöriges Schütteln und nachfolgendes Filtriren wurde eine hellgelbe Flüssigkeit gewonnen, die nach Entfernung des  $\text{Hg}$  durch  $\text{H}^2\text{S}$  eingedampft, mit  $\text{NaHO}$  versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Aether hinterliess das Jaborin als klare farblose amorphe Substanz. Das Jaborin ist eine sehr starke Base, die sich vom Pilocarpin namentlich durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Es bildet sich leicht aus dem Pilocarpin, schon das Eindampfen des letzteren in saurer Lösung genügt, um kleine Mengen Jaborin zu bilden. Die Formel desselben könne noch nicht mit genügender Sicherheit ermittelt werden. (*Liebig's Ann. Chem.* 204, 67.) C. J.

**Entdeckung fremder Farbstoffe im Weine.** — Dupré hat gefunden, dass der Farbstoff des Weines sich sehr schlecht dialysiren lässt, während die meisten anderen Farbstoffe, die etwa zur Verfälschung des Weins dienen, mit Leichtigkeit durchgehen. Als eine leicht anzustellende Probe des Weins empfiehlt D. das folgende Verfahren: aus einem Stück reiner Gelatine schneidet man sich Würfel von drei Viertel Linien Seite und taucht diese eine Zeit lang in den zu prüfenden Wein. Nach dem Abwaschen mit reinem Wasser nimmt man aus der Mitte derselben ein Stück-

chen heraus. War der Wein rein, so ist der Farbstoff kaum eingedrungen, andernfalls ist die Gallerte mehr oder weniger tief bis zum Centrum hin gefärbt. Alkannaroth verhält sich dem Weinfarbstoff am ähnlichsten, es giebt aber in saurer Lösung ein Absorptionsspectrum mit drei Bändern oder Streifen. Von Ammoniak wird der rothe Weinfarbstoff grünbraun und giebt alsdann im Gelb ein undeutliches Absorptionsband, Alkannaroth hingegen wird durch Ammoniak blau und giebt zwei Absorptionsbänder. — Die Natur des zur Verfälschung gebrauchten Farbstoffs lässt sich zuweilen an der Farbe der Gelatine erkennen, Indigo z. B.; wenn nicht, so thut man am besten, zu dialysiren und auf das Dialysat die von Gauthier angegebenen Reagentien anzuwenden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 520. 1880. p. 1006.*) Wp.

**Hohle Stahlmagnete.** — W. Holtz theilt mit, dass hohle Stahlröhren viel bessere permanente Stahlmagnete liefern, als massive Stäbe. Beim Versuche wurden ein Stab und eine Röhre von  $12\frac{1}{2}$  Ctm. Länge und 13 mm. äusserem Durchmesser angewandt, beide wurden bis zur Sättigung magnetisirt. Der Magnetismus des Stabes verhielt sich zu jenem der Röhre wie 1 : 1,6. Nach Aufbewahrung von einem halben Jahre stellte sich sogar das Resultat wie 1 : 2,5.

Da nun die Anfertigung solcher Stahlröhren durchaus keine Schwierigkeit bietet, so dürften sie bald eine grössere Verwendung finden. (*Ann. Phys. Chem. 10, 694.*) C. J.

**Voltaisches Element aus Aluminium.** — Wie Prof. Wöhler mittheilt, hat das Aluminium gleich dem Eisen die merkwürdige Eigenschaft, durch Berührung mit conc.  $\text{HNO}^3$  in einen Zustand versetzt zu werden, dass es mit gewöhnlichem Al einen galvanischen Strom erregt. Man kann daher mit Al allein, mit nur wenigen Elementen, eine Batterie construiren von einer Stromstärke, dass die Magnetnadel stark abgelenkt, Wasser zersetzt und ein dünner Platindraht zum Glühen gebracht wird. (*Liebig's Ann. Chem. 204, 118.*) C. J.

**Das Atomgewicht des Antimons** kann noch immer nicht zur Ruhe kommen. Bekanntlich war dasselbe von R. Schneider zu 120 (120,3) gefunden, ebenso von Cooke, wohingegen Dexter und Dumas 122 erhielten. In einer eigenen Broschüre unterzog im vorigen Jahre Kessler sämmtliche auf das Atomgewicht des Sb bezügliche Arbeiten einer kritischen Beleuchtung und gelangte zu dem Resultate, dass die Zahl 122, die er auch selbst auf maassanalytischem Wege erhielt, die richtige sei.

Schneider weist nunmehr das Urtheil Kesslers als ein durch Voreingenommenheit getrübt zurück und bleibt auf Grund neuer



Bestimmungen, zu denen ihm Arnsberger Antimonglanz diente, bei der früher von ihm gegebenen Zahl 120 stehen. Wie Schneider gleichzeitig berichtet, hat auch Cooke brieflicher Mittheilung zufolge bei neu vorgenommenen Bestimmungen wiederum die Zahl 120 gefunden, die demnach wohl die richtige sein dürfte. (*Journ. pract. Chem.* 22, 131.) C. J.

**Vanadate.** — Nach P. Hautefeuille besitzen, wie das Silber, auch die Vanadate die Eigenschaft, in der Rothgluth im geschmolzenen Zustande ziemlich grosse Mengen Sauerstoff aus der Atmosphäre zu absorbiren, den sie dann beim Krystallisiren, nicht aber im Vakuum wieder von sich geben. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 4, 518.) C. J.

**Flüssiger Schwefelphosphor.** — H. Schulze hat gefunden, dass nur die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modification des Schwefels sich mit Phosphor zu einem flüssigen Sulfid zu vereinigen vermag. P und S in einer Kohlensäureatmosphäre gelinde erwärmt, fliessen zu einem klaren, durchsichtigen Oele zusammen. Der genau nach den Verhältnissen der Formel  $P^4S$  zusammengeschmolzene flüssige Schwefelphosphor verhält sich beim Abkühlen durchaus nicht wie eine chemische Verbindung. Er erstarrt nicht bei einer bestimmten Temperatur zu einer homogenen Masse, sondern scheidet schon bei geringer Temperaturniedrigung auf  $8-9^\circ$  Phosphorkrystalle ab, wohingegen aus dem Schwefelphosphor  $P^2S$  beim Erkalten S auskrystallisirt. (*Journ. pract. Chem.* 22, 113.) C. J.

**Monobromaceton und der Alkohol des Acetons.** — Der Alkohol des Acetons — das Acetol  $CH^3.CO.CH^2OH$  — ist bis jetzt noch nicht dargestellt. A. Emmerling und R. Wagner suchten zu demselben auf möglichst directem Wege vom Monobromaceton zu gelangen. Die Darstellung des letzteren beruht darauf, dass Aceton Bromdämpfe sehr begierig schon in der Kälte absorbirt, sobald die erste Einwirkung begonnen hat. Man setzt zunächst einen Tropfen Br zu und aspirirt dann das Brom in Dampfform mittelst eines Stromes getrockneter Luft allmählich durch das gut gekühlte Aceton hindurch. Das durch Chlорcalcium getrocknete Monobromaceton  $C^3H^5BrO$  ist ein weingelbes Oel von stechendem Geruch. Es wurde versucht, durch Einwirkung von Silberoxydhydrat auf das Monobromaceton für Brom die Hydroxylgruppe zu substituiren, jedoch ist die Reaction keine glatt verlaufende. Besser geeignet erwies sich die Umsetzung mittelst einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat. Durch Ausfrierenlassen und Destilliren im Vakuum wurde eine acetolreiche Lösung erhalten,

jedoch höchstens eine 11 procentige, während die Verfasser bis jetzt wasserfreies Acetol noch nicht erhalten konnten. Das Acetol ist eine in Wasser sehr lösliche Substanz, welche demselben einen angenehmen Geruch und süsslichen Geschmack ertheilt. Es siedet über 100° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Verfasser hoffen noch in den Besitz des reinen Acetols zu gelangen und werden demnächst weiter darüber berichten. (*Liebig's Ann. Chem.* 204, 27.) C. J.

**Ueber die Darstellung von Varek zum Gewinnen von Jod aus Seepflanzen** macht Dr. Thiercelin folgende Mittheilungen: Es sind von allen Fucusarten besonders zwei Varietäten des *Fucus digitatus*, welche die grösste Ausbeute an Jod geben, im tiefen Meere wachsen und von den Wogen ans Ufer geworfen, gesammelt werden. Im Winter, zur Zeit der hohen Fluthen, sowie der Tag- und Nachtgleiche, findet sich die grösste Menge Fucus am Gestade. Für gewöhnlich geschieht die Einäscherung, nachdem die Pflanzen an der Luft getrocknet worden, in Gruben, welche in den Boden gegraben und nur an ihrem Umfange ausgemauert sind. Dieses primitive Verfahren hat viele Uebelstände, so besonders ein ungleiches, theilweise unvollkommenes Verbrennen. Der erzielten Asche sind immer viel Sand und Erde beigemischt, so dass der Ertrag ein unregelmässiger ist und nur selten 3 vom 1000 beträgt. Der Verfasser veränderte das Verfahren zunächst dahin, dass er sich entschloss, nur den ergiebigen *Fucus digitatus* zu sammeln und zwar das ganze Jahr hindurch, denn er fand immer die Ausbeute von Mai bis September nur ungefähr  $\frac{1}{3}$  so ergiebig, wie von da bis zum Mai. Der auf Haufen gesammelte Tang wird gewogen, in das 20 Meter lange und 6 Meter breite Fabrikgebäude gebracht, um dort sofort in Arbeit genommen zu werden. Der hierzu construirte Ofen hat die Gestalt eines verlängerten Reverberirofens, vorn mit einem Heerde, hinten mit einer etwa 5 Meter langen Gallerie, welche einen Meter breit mit einem flachen 40 Centimeter hohen Gewölbe gedeckt ist. Der Boden besitzt eine Neigung von etwa 12°. An diesen Ofen schliesst sich noch ein Trockenraum an, um den Rest von Wärme zu benutzen. Er endigt mit einem 10 Meter hohen Kamine. Am äussersten Ende des Ofens ist eine Oeffnung wie ein Mühlentrichter, bestimmt zum Einfüllen des Fucus, die dann mit einer Thüre aus Eisenblech geschlossen werden kann. Drei Seitenthüren ermöglichen das öftere Umwenden der Pflanzen und ihr allmähliches Weiterschieben bis zur tiefsten und heissesten Stelle des Ofens. Hier befindet sich eine zum Abdampfen von Flüssigkeiten geeignete Pfanne, in welcher sich eine durch Zerstampfen, Gährenlassen und Abpressen des Fucus erhaltene Lösung zur Trockne eindampfen lässt. Der so erlangte Salzkuchen wird ebenso wie die Pressrückstände der schliesslich zu gewinnenden Asche einverleibt. Auf diese Weise lässt sich ein continuirlicher Gang der Einäscherung

erzielen, das unzuverlässige Trocknen an der Luft fällt weg, es kann zu jeder Jahreszeit gearbeitet werden und lässt sich fast auf alles in den Pflanzen enthaltene Jod als Ausbeute rechnen. Wenn man seither nur 5 vom 1000 oder  $\frac{1}{2}\%$  Jod gewann, so erreicht man jetzt 14—15 vom Tausend. Das Ausziehen des Jodes und der Kalisalze aus der in diesem Ofen bereiteten lockeren Asche lässt das Auslaugen der nach bisher üblichen Art gewonnenen Salzmassen weit hinter sich zurück, da dieselben hart wie Stein waren, so dass man ihre löslichen Theile nur mit Aufopfern von viel Zeit und Verbrauch einer Menge heissen Wassers erlangt. — (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 559.*)

C. Kr.

**Die chemische Beständigkeit der Materie bei Schallschwingungen** wurde von Berthelot einer Reihe von Versuchen unterworfen und durch dieselben alle bestätigt, dass die Materie sich dem Einflusse von Schallschwingungen gegenüber völlig stabil verhält, während sie sich unter dem Einflusse der Aetherschwingungen umbildet. Diese Verschiedenheit in der Wirkungsweise zweier Schwingungsarten darf nicht überraschen, wenn wir bedenken, dass die durchdringendsten Schwingungen des Schalles unvergleichlich viel langsamer sind, wie jene von Licht und Wärme. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIII. pag. 547.*)

C. Kr.

**Zur Aufklärung der Einwirkung mehrerer Chlorüre auf Anilin** unternahmen Girard und Pabst eine Reihe von Versuchen und fanden als unumstösslich feststehende Thatsache, dass Chlorkohlenstoff hierbei Rosanilin giebt; Chlorsilicium: Violanilin; Zinnchlorür dagegen beide färbende Materien, trotz der augenscheinlichen Wechselbeziehung ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIV. pag. 37.*)

C. Kr.

**Zur Trennung von Cadmium und Zink**, wenn dieselben als Acetate in einer Lösung vorhanden sind, benutzt Yver zwei Daniell'sche Elemente von gewöhnlicher Grösse, indem er den elektrischen Strom in die erwärmte Flüssigkeit leitet. Das Cadmium allein schlägt sich am negativen Pole als krystallinische Decke nieder, während das Zink in Lösung bleibt. Der Vorgang erfordert 3—4 Stunden für 0,180—0,210 Gr. Cadmium. Man sammelt den Niederschlag, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet und wiegt. Sind Zink und Cadmium in einer Lösung als Sulfate vorhanden, so setzt man 2—3 Gr. Natriumacetat und einige Tropfen Essigsäure zu derselben und verfährt dann weiter wie oben beschrieben. Das Verfahren liefert genaue Re-

sultate, doch ist zu beklagen, dass das sich abscheidende Cadmium einen sehr wenig haftenden Niederschlag bildet. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIV. pag. 18.*) C. Kr.

**Ueber die Reproduction des Würfel-Zeoliths (Analzim)** berichtet A. von Schulten, dass er eine wässrige Lösung von einer gewissen Menge Natriumsilicat in einer geschlossenen Röhre während 18 Stunden auf 180—190° erhitzte und nach dem Erkalten einen Absatz mikroskopisch kleiner Krystalle bemerkte, welche sehr regelmässig gebildet, die Gestalt des regulären Trapezoeders, bisweilen modificirt durch die Seitenflächen des Würfels, zeigten. Diese Krystalle, welche in einer Hülle flockiger Kieselsäure festsassen, wurden durch wiederholtes Behandeln der ganzen Masse, abwechselnd mit verdünnter Aetznatronlauge und Salzsäure, daraus befreit. Sie bestehen aus:

Thonerde . . . . .	21,84.
Natron . . . . .	15.
Kieselsäure . . . . .	52,59.
Kalk . . . . .	Spuren.
Wasser . . . . .	8,57.

Vergleichen wir hiermit die Bestandtheile des natürlich vorkommenden Analzim: 23,36 Thonerde, 14,06 Natron, 54,42 Kieselsäure und 8,16 Wasser, so finden wir hierin die Identität desselben mit den erhaltenen Krystallen ausgesprochen, welche überdies auch durch die übereinstimmende Form der Krystalle bestätigt wird. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXIV. pag. 19.*) C. Kr.

**Die Frucht von *Adansonia digitata*** untersuchte Slocum, und zwar den die Samen des Baobab umschliessenden Fruchtbrei. Unter dem Mikroskope zeigte derselbe getrocknet keine krystallinische Structur; er zerfällt leicht zu einem gelblich-weissen Pulver und hat einen angenehmen säuerlichen Geschmack. Hingegen die sogenannte „Cremortartari-Frucht“ ist dunkler gefärbt und schmeckt saurer. Der Brei löst sich in heissem oder kaltem Wasser, die Lösung reagirt sauer.

An Basen ergaben sich Kali und vielleicht Spuren von Kalk und Phosphaten; die beiden letzteren erfordern noch Bestätigung. Von Säuren fand sich nur Aepfelsäure als äpfelsaures Kali.

Die mit dem sechsfachen Volumen starkem Alkohol geschüttelte wässrige Lösung ergab einen reichlichen Niederschlag von Pectin, woraus der grösste Theil des Fruchtbreis besteht. In starker heisser Salzsäure gelöst, hat die Pectinlösung eine schöne Magentafarbe.

Destillation der wässrigen Lösung mit Wasser, Aether und Alkohol ergab keine flüchtigen Verbindungen. Die in der Destillir-

blase zurückbleibende concentrirte wässrige Flüssigkeit war stets dunkelbraun und setzte ein weisses amorphes Pulver ab, das sich beim Schütteln des Rückstands mit Aether löste und nach dem Verdunsten desselben entweder als weisse seidenglänzende Nadeln oder als weisse amorphe Masse sich wieder abschied.

Nach der Entfernung des Pectins und nach der Verdunstung des Alkohols giebt die zurückbleibende Lösung mit alkalischer Kupferlösung einen copiösen Niederschlag von Kupferoxydul ab, zeigt also einen hohen Gehalt an Traubenzucker an. Von Weinsäure fand sich keine Spur. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. p. 129 seq.) R.

**Einige amerikanische Species von *Artemisia*.** — Im Jahre 1872 lenkte John M. Maisch die Aufmerksamkeit auf *Artemisia Ludoviciana*, Nuttall, die als haarstärkendes und auch als Fiebermittel empfohlen wurde, zu beiden Zwecken im Infusum. Einen starken Thee derselben Pflanze benutzen nach E. Palmer die Pah-Utes als Geburten erleichterndes Mittel und Umschläge der frischen Pflanze, um Nasenbluten zu stillen. Die fein gemahlenen Früchte geniessen dieselben Indianer als Mus. Die zur Section Abrotanum gehörige Species, deren Blumenköpfe heterogen sind, findet sich in Wisconsin und Illinois und nach Westen bis Californien und Arizona.

Nach einer Ueberschwemmung in Arkansas 1876 trat dort eine bis dahin in der Gegend unbekannte Pflanze auf. Maisch bestimmte sie als *Artemisia dracunculoides*, Pursh. Die zerquetschte Pflanze soll Irritation bewirken und ein Aufguss derselben ein Diaphoreticum sein. Die Pah-Utes benutzen sie nach Palmer ebenso wie die obenerwähnte Species. Sie wächst im westlichen Illinois und weiter westlich, ist in ganz Nevada verbreitet und verbreitet sich südlich bis Arizona, westlich bis in die Sierras von Californien und nördlich bis Oregon. Das Kraut hat einen angenehmen, Wermuth ähnlichen, nicht sehr starken Geruch, schmeckt bitter, jedoch nicht so kräftig wie Wermuth. Die Pflanze gehört zur Section *Dracunculus*, hat heterogene Blüten, doch sind nur die Pistillblüthchen am Rande fruchtbar.

Zu derselben Section gehört auch *Artemisia filifolia*, Torrey, im Westen als southern wood bekannt. Die Pah-Utes wenden sie in Abkochung gegen Schwellungen und Quetschungen an. Durch Destillation wird aus ihr ein durchdringend riechendes ätherisches Oel erhalten, das zu Liniment benutzt wird.

Wichtiger als die genannten sind in den an die Rocky Mountains grenzenden Staaten die sage-bushes oder sage-brushes. Sie gehören zur Section *Seriphidium*, sind buschartig, haben nur wenig Blüten und wachsen in dürrer Gegenden. *Artemisia arbuscula*, Nutt., und *Artemisia trifida*, Nutt., werden nur 18 bis 54 Centimeter

hoch, dagegen *Artemisia tridentata*, Nutt., bis 2 Meter. Letztere ist ein blassgrüner Strauch mit starkem aromatischen Geruch. Nach Sereno Watson bedeckt sie Hunderte von Quadratmeilen auf den Ebenen und Vorbergen von Nevada und Utah, erstreckt sich von Oregon bis Arizona und Sonora und östlich bis zu den Bergen von Colorado. Die Pah-Utes benutzen davon einen starken Thee gegen Kopfweh, Erkältungen und Würmer. Durch Destillation wird daraus ein stechend riechendes ätherisches Oel gewonnen. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 69 seq.) R.

**Der Farbstoff von *Frasera Walteri*, Mich.** — Douglas fand 1840 in der Wurzel dieser Pflanze eine gelbe krystallinische Substanz in sehr geringer Menge. Doch war sie unrein und ihr Wesen konnte nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden; sie wurde für ein Gemisch von Gallussäure mit einem gelben Farbstoff gehalten. Higinbotham erhielt 1857 aus der Wurzel einen gelben Stoff, reinigte ihn jedoch nicht und beschrieb ihn als von bitterem, widrigem Geschmack und theilweise löslich in Chloroform. 1868 untersuchte Thomas die Wurzel, stellte den Farbstoff dar und beschrieb ihn als bitter mit saurer Reaction. 1873 erhielt Kennedy durch ein umständliches Verfahren gelbe Krystalle. Sie waren sauer und wurden für Gentianin oder Gentiansäure, oder Gentisinsäure gehalten. 1879 untersuchte Lloyd die Wurzel und erhielt eine Masse von zweierlei Krystallen. Die einen hart und transparent, die anderen nadelförmig und gelb.

Die erstern erwiesen sich als Rohrzucker. Die letzteren, von der Mutterlauge getrennt, schmeckten bitter und rötheten Lackmuspapier, aber beides nur von anhängenden Verunreinigungen. Nach wiederholtem Waschen mit kaltem Alkohol, dann mit warmem Wasser waren sie citronengelb, geruch- und geschmacklos. Sie waren in kaltem Wasser unlöslich, färbten siedendes Wasser schwach strohgelb, lösten sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in kaltem Aether, kaltem Chloroform und kaltem Schwefelkohlenstoff, in jedem folgenden Menstruum leichter löslich als in dem vorhergehenden. Die reinen Krystalle waren gegen angefeuchtetes rothes oder blaues Lackmuspapier neutral. Wurden sie mit Wasser gekocht, so entstand auf Zusatz von Eisenvitriol und Eisenchlorür weder ein Niederschlag, noch eine Farbenveränderung an Krystall oder Lösung nach blau oder grün hin.

Die Krystalle sind eine indifferente organische Substanz. Alle Versuche, Reactionen eines Alkaloids oder einer Säure zu erhalten, blieben erfolglos. (*American Journal of Pharmacie*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 71—73.) R.

**Die Rinde von *Xanthoxylum carolinianum*** untersuchte George Havens Colton, indem er einen Theil derselben mit

Alkohol erschöpfte, die Tinctur zu weichem Extract verdunstete und dieses so lange mit Petroleumbenzin behandelte, bis dieses beim Verdampfen keinen Rückstand liess. Beim Eindampfen des Auszugs wurde ein grünliches fettes Oel von sehr scharfem Geschmack erhalten, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, gemischt mit einer krystallinischen Substanz.

Die mit Benzin vom Oel befreien und aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle bildeten geschmack- und geruchlose seidige Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger löslich in Benzin, unlöslich in siedendem Wasser oder Kalilösung. Auf Platinblech erhitzt, schmolzen sie und verbrannten mit russender Flamme. Schwach auf Papier erwärmt, schmolzen sie zu einer klaren harzigen Masse, welche in Alkohol gelöst, wieder krystallisirt. Diesem Verhalten nach war es ein krystallisirbares Harz.

Weiter wurde ein weiches braunes, etwas scharfes Harz erhalten, das in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, in Benzin unlöslich und in Kalilösung wenig löslich war, und eine bittere gelbliche Masse.

Der wässerige Auszug der mit Alkohol erschöpften Rinde ergab viel Gummi, wenig Tannin, Zucker, eine äusserst bittere, in Alkohol und Wasser lösliche, in Benzin, Aether und Chloroform unlösliche gelbliche Masse, die ihren Reactionen noch ein Alkaloïd zu enthalten schien.

Durch Destillation der Rinde mit Wasser werde eine Spur ätherisches Oel erhalten, zu wenig, als dass es näher hätte untersucht werden können.

5 g. Rinde geben beim Einäschern 62 Centig. Asche ( $12\frac{2}{5}\%$ ), davon waren 20 % in Wasser und 80 % in Salzsäure löslich, enthaltend Kali, Kalk und Magnesia als Chloride, Carbonate und Phosphate. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 191—193.) R.

**Quantitative Bestimmung des Harnstoffes.** — Pflüger zeigt, dass das Liebig'sche Verfahren zur Titrirung des Harnstoffes mittelst Quecksilberlösung einen erheblich niedrigeren Procentgehalt ergiebt, als es in Wirklichkeit der Fall ist. Der Fehler beträgt wenigstens 14 % des Harnstoffes und ist wesentlich dadurch bedingt, dass bei der Titrestellung fast die ganze zur Ausfällung des Harnstoffes nöthige Quecksilbermenge auf einmal zugesetzt und dann neutralisirt wird, während bei Prüfung des Harnes die beiden Reagentien abwechselnd zugefügt werden. Um die stetige Methode, wie bei der Titrestellung, so auch bei der Titration des Harnes zu verwenden, verfährt Pflüger wie folgt: Man lässt die Quecksilberlösung in die Harnstofflösung einfließen und prüft von Zeit zu Zeit auf einer Glasplatte mit schwarzer Unterlage, ob ein Tropfen in Berührung mit einer Aufschwemmung von Natriumbicarbonat

gelb wird und diese Farbe beim Umrühren behält. Erst wenn dies der Fall ist, neutralisirt man und hat jetzt nur noch Zehntel C.C. zuzufügen, um die gelbe Endreaction zu erhalten. Zum Neutralisiren wird eine Normalsodalösung von 1,053 sep. Gew. angewendet.

Man lässt dieselbe aus einer zweiten Burette zufließen und weiss ein für allemal, wie viel davon auf jeden C.C. verbrauchter Quecksilberlösung zugesetzt werden muss. Die etwa nöthige Correction ergibt sich in der Weise, indem man das Volum der verbrauchten Quecksilberlösung von dem der Harnstofflösung subtrahirt und die Differenz, welche bei abnorm concentrirtem Harn natürlich ein negatives Vorzeichen hat, mit dem Factor 0,08 multiplicirt und von der verbrauchten Quecksilberlösung abzieht. Bei genauen Bestimmungen müssen stets ausser Sulfaten und Phosphaten auch die Chloride entfernt werden. (*Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. 21. pag. 248—286. Ref. d. Ctrbl. f. klin. Medicin. 1880. I. Med. chirurg. Rundschau. Jahrg. XXI. pag. 215.*) C. Sch.

**Die Ursache der sauren Reaktion der thierischen Gewebe nach dem Tode** studirte Marie Ekunina. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die sämmtlichen Gewebe des Thierkörpers während des Lebens eine mehr oder minder alkalische Reaktion zeigen und dass kurze Zeit nach dem Tode dieselbe in saure Reaktion umschlägt. Ekunina gelangte durch entsprechende Versuche zu folgenden Resultaten:

1) Die postmortale saure Reaktion der Gewebe ist die Folge der sofort nach dem Tode eintretenden Zersetzung der Gewebssäfte durch die Spaltpilze.

2) Es treten dabei zuerst flüchtige Fettsäuren auf, welche von der beginnenden Zersetzung des Eiweisses herrühren; sehr bald gesellen sich die vom Glycogen herstammenden beiden Milchsäuren hinzu.

3) Je reicher das Gewebe an Kohlehydraten ist, um so länger erhält sich die saure Reaktion desselben nach dem Tode; so namentlich Leber, Muskel, Lunge. In den späteren Stunden der Fäulniss verschwinden die Milchsäuren und statt deren tritt Bernsteinsäure auf. Früher oder später geht bei allen Geweben die saure Reaktion in die alkalische über, indem nunmehr vorwiegend die Zersetzung des Eiweisses und die Bildung von viel Ammoniak eintritt. (*Journ. f. pract. Chem. 21, 478.*) C. J.

**Prüfungen auf Arsenik.** — In Coshocton County war eine Frau angeklagt, ihren mit Symptomen einer Arsenikvergiftung am 13. August 1879 verstorbenen Manne das Gift beigebracht zu haben. Der mit der Untersuchung beauftragte Chemiker fand in der Leber des Verstorbenen 4,872 Centig. Arsenik, im Magen und Darm nur Spuren, indem er die Methoden von Reinsch und



Marsh anwandte, die auf Porzellan erhaltenen Metallflecke durch unterchlorigsaures Natron und Silbernitrat als Arsenik nachwies und die octaëdrischen Krystalle in der Probe nach Reinsch als Arsenik von Antimon unterscheidend betonte. Dagegen wurde aus einem juristischen Werke — Wharton & Stillé, Medical Jurisprudence — der Einwand erhoben: dass die Probe mit unterchlorigsaurem Natron völlig unzuverlässig sei, weil dadurch auch Antimonflecke, wenn auch langsamer, gelöst werden.

Die für sublimirten Arsenik für so charakteristisch gehaltenen octaëdrischen Krystalle sind nach einer neuerlichen Angabe von Wormley auch unzuverlässig, weil Antimon unter gewissen Bedingungen ebenfalls octaëdrische Krystalle giebt, welche in ihrem Aussehn von ArsenikkrySTALLen nicht zu unterscheiden sind.

Die Angeklagte wurde freigesprochen, ohne Zweifel weil die Jury Gewicht darauf legte, dass für den Verstorbenen Wismuthsubnitrat verschrieben worden war, das möglicherweise mit Arsenik verunreinigt war, was nach Untersuchung von Howard nicht der Fall war.

Taylor giebt an, dass eine Lösung von Chlorkalk Antimonabsätze nicht löst. Dragendorff und Schwanert sagen, dass Antimonflecke in unterchlorigsaurem Natron unlöslich sind, wenn dieses kein freies Chlor enthält. Dragendorff nennt diese Probe eine vortreffliche und empfiehlt die Darstellung der Lösung durch Zersetzung von Chlorkalk mit kohlensaurem Natron. Wenn auch das Antimon unter Umständen octaëdrische Krystalle bildet, welche an und für sich von ArsenikkrySTALLen nicht zu unterscheiden sind, so ist doch der allgemeine Charakter des Antimonsublimats von dem des Arsens sehr verschieden. Wormley sagt in seiner Abhandlung „Fallacies of Reinsch's test for arsenic“:

Die Angaben über das Verhalten des Antimonabsatzes weichen etwas von einander ab. Einige Autoren sagen, dass dieses Metall überhaupt keinerlei Sublimat giebt; andere, dass man aus ihm ein amorphes Sublimat erhalte; noch andere, dass dieses Sublimat entweder amorph oder körnig sei. Miller giebt an: das Antimonsublimat oxydirt sich beim Erhitzen allmählich, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich das Oxyd und condensirt sich in Nadeln, nicht in Octaëdern wie Arsenik.

Diese Angabe von Miller wurde vor einigen Jahren in einer Gerichtsverhandlung stark betont als Beweis für das Nichtvorhandensein von Antimon, da bei Anwendung der Kupferprobe diese Krystallnadeln nicht erhalten werden konnten. Bald darauf im Jahre 1872 stellte Wormley mehr als fünfzig Versuche an, in welchen stark mit Antimon überkleidetes Kupfer, stets nur auf

einmal in kleinen Mengen angewandt, keine gut ausgebildeten Krystalle gab, nur in drei oder vier Fällen wurden einige wenige Nadeln beobachtet, in einem Falle bestand das Sublimat aus einer grossen Gruppe prismatischer Nadeln mit einzelnen Prismen.

Von forensischem Gesichtspunkte aus ist aber von grösserer Wichtigkeit, dass das Antimonsublimat octaëdrische Krystalle von Antimonoxyd enthalten kann und unter gewissen Verhältnissen fast stets enthält. In einigen Fällen wurden Sublimate erhalten, welche unter dem Mikroskope Felder zeigten, die für sich allein betrachtet selbst von dem geübtesten Auge nicht von Arseniksublimat unterschieden werden konnten.

Diese octaëdrischen Krystalle bilden sich meistens dann, wenn die Hitze sehr allmählich zur Wirkung kommt, und namentlich wenn die Reductionsröhre im Verhältnisse zum Antimonabsatz, der sublimirt werden soll, weit ist. In einer sehr engen oder zusammengezogenen Röhre wurden niemals octaëdrische Krystalle erhalten. Es scheint demnach, dass zur Bildung dieser Krystalle Antimon mehr Luftzufuhr braucht als Arsenik, obgleich die absolute Menge des erforderlichen Sauerstoffs geringer ist.

Wenn es nun auch möglich ist, von Antimon Sublimate zu erhalten, welche in gewissen Portionen von Arseniksublimat nicht zu unterscheiden sind, so bestehen doch in dem allgemeinen Verhalten beider Metalle unter Einwirkung dieser Probe beträchtliche Verschiedenheiten:

1) Der Antimonabsatz erfordert zum Verflüchtigen eine viel höhere Temperatur, während nach neuern Forschungen metallisches Arsenik sich bei etwa  $144^{\circ}$  C. verflüchtigt; nach Guy in kleinen Mengen sogar schon bei etwa  $118^{\circ}$  C.

2) Die Stelle, an welche sich das Sublimat in der Reductionsröhre ansetzt, kann schon zur Unterscheidung von Antimon und Arsenik dienen. Wegen seiner geringern Flüchtigkeit des Antimons befindet sich der untere Rand des Sublimats (in welchem, wenn überhaupt vorhanden, die Krystalle sind) nur wenig vor dem Kupferstreifen oder das Sublimat bildet sich an den das Kupfer umgebenden Seiten der Röhre, besonders wenn die Hitze auf das untere Ende der Röhre beschränkt wird; das Arseniksublimat bildet sich gewöhnlich einige Centimeter weit von dem Kupfer.

3) Das allgemeine Aussehn des Sublimats unter dem Mikroskop unterscheidet sich beträchtlich von Arsenik, selbst wenn octaëdrische Krystalle vorhanden sind. Die Octaëder sind auf den untern Rand des Sublimats beschränkt und zwischen ihnen zerstreut befinden sich körnige und dunkle Punkte. Ausserdem zeigt entweder nur ein einziges Feld oder nur ein kleiner Theil des Sublimats Krystalle, der Rest ist entweder völlig amorph oder körnig.

Wie bekannt, besteht das Arsensublimat, wie man es gewöhnlich erhält, ganz und gar aus octaëdrischen Krystallen, welche vom untern Rande des Sublimats nach dem obern allmählich an Grösse abnehmen, bis sie bei schwacher Vergrösserung als blosse Punkte, bei starker Vergrösserung aber immer noch als vollständig ausgebildete Octaëder erscheinen.

Bei einer grossen Anzahl von Versuchen, in der Weise wie gewöhnlich zur Ausmittlung von Arsenik angestellt, wurden von Antimon stets Krystalle erhalten, welche sich leicht von Arsenikabsätzen unterscheiden liessen. Jedoch darf nicht vergessen werden, dass unter Umständen möglicherweise von Antimon ein Sublimat erhalten werden kann, welches zumeist, wenn nicht ganz, aus octaëdrischen Krystallen besteht, die dem blossen Auge dem Arsensublimat täuschend ähnlich erscheinen. In dem erwähnten Falle, in welchem grosse Gruppen prismatischer Nadeln erhalten wurden, befanden sich unter den Prismen auch mehrere Octaëder.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass das blosse Auftreten octaëdrischer Krystalle an und für sich kein entscheidender Beweis für das Vorhandensein von Arsenik ist. Es ergab sich ferner, dass der metallische Antimonabsatz, welcher sich in der Ausgangsröhre des Marsh'schen Apparats durch Zersetzung des Antimonwasserstoffgases mittelst Hitze bildet, wenigstens theilweise in octaëdrische Krystalle von Antimonoxyd verwandelt werden kann, wenn die Röhre abgenommen und der Absatz von neuem erhitzt wird.

Wird reines Antimonoxyd in einer engen Röhre verflüchtigt, so enthält das Sublimat gewöhnlich octaëdrische Krystalle, bisweilen auch krystallinische Nadeln. Nach den Versuchen von Wormley ist die Gegenwart von Octaëdern wahrscheinlicher als von Nadeln, doch machen verschiedene Autoren die entgegengesetzte Angabe.

Wormley's Versuche bestätigten auch die zuerst von Mitscherlich gemachte Beobachtung, dass wenn eine Lösung von Brechweinstein durch einen Ueberschuss von Ammoniak zersetzt wird, der Niederschlag von Antimonoxyd nach einiger Zeit zum Theil wenigstens in kleine Octaëder verwandelt ist. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. p. 193 bis 196.*) R.

**Aethylbromid oder Hydrobromäther.** — Der Zweck der Arbeit von Lawrence Wolff über dieses neu eingeführte Präparat ist hauptsächlich, Modificationen anzugeben, durch welche es zu möglichst niedrigem Preise in reinem Zustande erhalten werden kann, und einige vergleichende Experimente mitzutheilen.

Das Aethylbromid, der Hydrobromäther der ältern Chemiker, entdeckt von Serullas 1827 kurz nach der Entdeckung des Broms

durch Balard 1826, fand als therapeutisches Mittel wenig Aufmerksamkeit, bis Nunnally in Leeds (England) es 1865 als brauchbares Anästheticum erkannte. Noch mehr Interesse erregten die Experimente von Rabuteau in Paris mit der Wirkung dieser Substanz auf niedere Thiere, am meisten kam das Aethylbromid aber in Aufnahme durch Turnbull und Levis in Philadelphia. Der Letztere hat es schon in Hunderten von Fällen angewandt, ohne dass sich ein Unfall ereignet hätte.

Die Darstellung durch Serullas gründet sich auf die Wirkung des Phosphors auf Brom in Gegenwart von Alkohol; 1861 substituirte Personne den amorphen Phosphor, und Remington führte die Methode rationell aus. Der Process von De Vrij, Zersetzung von Bromkalium mit Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol, war ein Fortschritt, den Greene weiter verfolgte, wobei aber Wolff niemals den angewandten Mengen entsprechende Ausbeute von Aethylbromid erhielt.

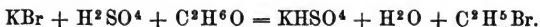
Seine chemische Zusammensetzung wurde schon frühzeitig als  $C^2H^5Br$  ermittelt, sein specifisches Gewicht 1,40; sein Siedepunkt  $41,11^\circ C$ .; es brennt nicht; seine Dämpfe löschen sogar eine Flamme aus.

Das nach der alten Methode dargestellte Präparat ist wegen seines vielleicht von freiem Phosphor oder Aethylphosphid herührenden Knoblauchgeruchs unangenehm; bei der Methode von De Vrij ist zu wenig Schwefelsäure angegeben, erst bei Anwendung der dreifachen Säuremenge gelang es, allen Alkohol in Aethylbromid zu verwandeln.

Die nach mehrfachen Versuchen und Modificationen ermittelte Methode von Wolff ist folgende:

7,0156 Hektog. grob gepulvertes Bromkalium werden einer Mischung von 18,7084 Hektog. Schwefelsäure mit 9,3542 Hektog. Wasser zugesetzt. Nach hinlänglichem Erkalten des Gemisches werden 4,6771 Hektog. 95 procentiger Alkohol zugefügt, das Ganze in eine grosse auf dem Sandbade stehende Flasche gebracht, ein Liebig'scher Kühler angefügt und so weit erwärmt, dass der Inhalt der Flasche etwa  $93^\circ C$ . warm ist und dabei erhalten wird, bis die Reaction, welche eine Weile recht lebhaft ist, aufgehört hat, und das Aethyl, welches sich schnell in einer etwa 30 g. Wasser haltenden Vorlage sammelte, nicht mehr überdestillirt, was leicht an dem Wasserspiegel erkannt wird. Das so erhaltene Aethylbromid beträgt etwa 5,8464 Hektog., wird mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kali geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und durch eine neue Destillation gereinigt.

Die Reaction geschieht so, dass die Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildet, das Brom nimmt die Stelle des Sauerstoffs im Aethyloxyd ein, wobei mit dem anwesenden Wasserstoff Wasser entsteht nach der Gleichung:



Die Operation ist so einfach, so schnell und so gänzlich gefahrlos, dass ihre Vorzüge vor der ältern Methode auf der Hand liegen. Sie lässt sich in jedem Apothekerlaboratorium vornehmen und liefert ein Product mit den oben genannten charakteristischen Eigenschaften. Bei seinem hohen Preise kommen die Darstellungskosten wenig in Betracht, etwa pro Pfund 90 Cents.

Sollen aber grössere Mengen möglichst billig bereitet werden, so wendet Wolff die folgende Methode an:

In einen etwa 1 Gallone Wasser und  $1\frac{1}{4}$  Kilog. Eisendrehspähne oder Draht enthaltenden Steinkrug werden nach und nach  $2\frac{1}{2}$  Kilog. Brom gebracht, wobei Sorge getragen wird, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, indem man den Krug in kaltes oder mit Eis versetztes Wasser stellt. Sobald die Reaction aufgehört hat, wird die grüne Lösung von eisenhaltigem Bromid abfiltrirt, das zurückbleibende Eisen gut mit warmem oder siedendem Wasser ausgewaschen, dem Filtrat in einer grossen Blei- oder Glasflasche (ein Säureballon eignet sich ganz gut dazu)  $7\frac{1}{2}$  Kilog. Schwefelsäure des Handels zugesetzt, nach gehörigem Erkalten 3 Liter 95procentiger Alkohol zugemischt, die Mischung gut geschüttelt und wie oben angegeben destillirt. Aus den angegebenen Mengen wurden  $3\frac{1}{2}$  Kilog. Aethylbromid erhalten, Herstellungskosten etwa pro Pfund 60 Cents.

Die Reaction ist sehr einfach: die Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Eisen zu Sulphat, 2 Brom substituiren 2 Sauerstoff in 2 Aethyloxyd, die 4 Wasserstoff bilden mit den 2 Sauerstoff des Aethyloxydes 2 Wasser nach folgender Gleichung:



Obgleich das so erhaltene Aethylbromid viel reiner ist und schwächer riecht als das meiste im Handel vorkommende, so zeigte sich doch, dass es beim Eindampfen einen stark beissenden Geruch gab, der bei Anästhesie hinderlich wenn nicht schädlich sein könnte. Es wurde deshalb gewaschen, bei niedriger Temperatur von neuem destillirt, was aus dem Wasserbade geschah. Dieses wurde nicht über  $52^\circ\text{C}$ . erwärmt, wobei lebhaftes Sieden eintrat und ein Strom reines Aethylbromid überging, welches frei von jedem Geruch, klar und farblos war, specifisches Gewicht 1,40 hatte, bei  $41,11^\circ\text{C}$ . siedete und sich nicht entzünden liess.

Der Destillationsrückstand betrug etwa 15 g. einer braunen scharfen Flüssigkeit, welche sehr unangenehm schmeckte und den stechenden Geruch des im Handel gewöhnlichen Aethylbromids hatte.

Was die in Frage gestellte Stabilität des reinen Präparats betrifft, so bestätigt Wolff die Angaben von Levis. Er fand noch nach 2 Monaten das Aethylbromid in demselben Zustande

wie zur Zeit der Darstellung. Fern von aller freiwilligen Zersetzung konnte weder durch Alkalien noch durch Säuren das Brom vom Aethyl getrennt werden, noch fand ein Austausch in doppelter Zersetzung statt, so dass das Präparat nicht den Namen eines nur losen molecularen Artikels verdient. Doch wurde eine Reaction mit starkem Ammoniak beobachtet, wobei Aethylaminbromid entstand.

Es kann folglich der Apotheker sich selbst ein reines und zuverlässiges Aethylbromid darstellen und sich von dem Fabrikanten emancipiren, der gewöhnlich einen unmässigen Preis für dieses Präparat verlangt.

Um die Wirkung und auch die Nachwirkungen des Aethylbromids zu prüfen, stellten Wolff und Lee eine Reihe von Versuchen an Thieren und an sich selbst an.

Marion Sims theilte im Medical Record, 3. April 1880, einen Fall mit, in welchem dieses Präparat tödtliche Wirkung hatte. Da dieser Fall aber der erste derartige ist und ganz allein dasteht, so lässt sich annehmen, dass die angewandte Substanz sehr mangelhaft dargestellt war. Da der Tod erst 21 Stunden nach der Anwendung eintrat, so kann es nicht die unmittelbare Wirkung gewesen sein, welche den Tod veranlasste. Dass noch nach 41 Stunden ein Geruch nach Aethylbromid vorhanden war, entspricht seiner Flüchtigkeit nicht, sondern es muss eine schwerere, nur langsam diffusible Substanz darin enthalten gewesen sein, vielleicht der oben erwähnte Destillationsrückstand.

Es wurden davon einem Kaninchen 20 Tropfen gegeben, worauf Gastrointestinal-Reiz, allgemeines Uebelbefinden und nach 18 Stunden der Tod eintrat; dasselbe Thier hatte bei einer Gelegenheit 30 Tropfen reines Aethylbromid erhalten und nur Symptome eines leichten Rausches gezeigt. Die post mortem Untersuchung erwies entschieden den Geruch des scharfen schweren Destillationsrückstands im ganzen Darm und in den Nieren, während das Gehirn, das im Falle von Sims nicht geprüft wurde, ein congestives Aussehen hatte, woraus sich auch die Gehirnsymptome erklären, über welche der Patient von Sims so sehr klagte. Diese Congestion fehlt stets beim Tode durch ein Anästheticum, im Gegentheil ist in solchen Fällen das Gehirn gewöhnlich blass und fast blutleer. Ebenso zeigten die Unterleibseingeweide Irritation und Congestion.

Reines Aethylbromid fand weitere experimentelle Anwendung: Ein etwas über 2 Kilog. schweres Kaninchen, Anästhesie in 1 Minute durch 20 Tropfen, Pupillen zuerst contrahirt, dann erweitert, Herzschlag gut, Puls etwas vermehrt. Das Thier wurde 20 Minuten anästhesirt erhalten und erholte sich in 5 Minuten völlig.

Ein fast ebenso schweres Kaninchen musste 3,654 g. Aethylbromid einathmen, vollständige Anästhesie in 1 Minute, Pupillen

zuerst contrahirt, dann erweitert, Herzschlag normal, die willkürlichen Muskeln schlaff. Bei Verlängerung der Anästhesie durch noch einmal 3,654 g. Aethylbromid wurde der Herzschlag beschleunigt, die Respirationen vermehrt, dann wurde der Herzschlag schwächer und hörte in 6 Minuten ganz auf. Wiederbelebungsversuche waren erfolglos, elektromotorische Sensibilität war erhalten. Die post mortem Untersuchung zeigte das Gehirn anämisch, Lungen blass und gesund, der rechte Ventrikel und Aurikel ausgedehnt und mit post mortem Blutstücken erfüllt, kein Geruch nach Aethylbromid wahrnehmbar.

Diese Versuche zeigen, dass bei vorsichtiger Anwendung des Präparats die so schwer in Anästhesie zu erhaltenden Kaninchen ohne Gefahr für ihr Leben mit Erfolg anästhesirt werden können.

Um die innerliche Wirkung des Aethylbromids zu prüfen, erhielten 3 Kaninchen 10, 20 und 30 Tropfen. Es traten keine bedenklichen Symptome ein als eine leichte Trunkenheit. Nun nahmen Wolff und Lee selbst gut verdünnte Dosen, zuerst 5 und 10, dann 25 und 30 Tropfen ohne eine andere Wirkung als etwas Schläfrigkeit bei den stärkern Dosen. Ein während dieser Versuche vorhandener nervöser Kopfschmerz wurde durch das Aethylbromid vollständig gehoben, was allerdings auch geschehen wäre bei Anwendung irgend eines andern Brompräparats. Doch scheint das Aethylbromid von entschiedener Wirkung bei nervösen Leiden und Hysterie zu sein. Sein Geschmack ist süß und angenehm, da es aber erhitzen auf die Schleimhautoberflächen wirkt, so muss es bei der Anwendung gut verdünnt werden.

Einem Kaninchen wurden 5 Tropfen subcutan injicirt; es trat nur ein leichter Rausch ein. Andere Kaninchen erhielten in gleicher Weise 10, 15 und 30 Tropfen: die Wirkung war wieder Trunkenheit mit entschiedener Schlafsucht und Erschlaffung der Muskeln, aber alle Thiere erholten sich in einer Stunde vollständig. Als comparatives Experiment wurden einem andern Kaninchen 15 Tropfen Chloroform injicirt, welche sehr markirte und bedrohliche Wirkung hatten, eine vollständige Somnolenz, aus welcher das Thier nicht aufgerüttelt werden konnte, sich erst nach 3 Stunden erholte und noch Stunden lang betäubt blieb.

Bei allen subcutanen Versuchen war die Zahl der Respirationen der Thiere beträchtlich vermehrt.

Um die Art zu prüfen, in welcher subcutan angewandtes Aethylbromid tödtlich wirkt, wurden einem kräftigen weiblichen Kaninchen von  $2\frac{1}{2}$  Kilog. Gewicht innerhalb einer halben Stunde in Portionen 10,048 g. der Substanz injicirt. Der Tod trat nicht ein, sondern in den nächsten 3 Stunden nur die oben erwähnten Symptome, aber in der folgenden Nacht starb das Thier. Die post mortem Untersuchung zeigte Gehirncongestion, aber sonst nichts, was den Tod hätte erklären können.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, dass Aethylbromid, innerlich und subcutan angewandt, auf den thierischen Organismus keine andere toxische Wirkung hat wie Aether und Alkohol.

Das Fehlen des Geruchs nach Aethylbromid in den Eingeweiden, Nieren und Leber lässt die Annahme zu, dass es durch die Lungen eliminirt wird. Ist es in grosser Menge im Organismus vorhanden und wird es nicht bald durch die Lungen entfernt, so wirkt es als ein entschiedenes Stimulans und kann, ebenso wie Aether und Alkohol im Uebermaass genommen, Tod durch Gehirncongestion bewirken.

Um endlich die Anwendbarkeit und Sicherheit der Substanz als Anästheticum in Vergleichung mit Aether und Chloroform zu prüfen, wurden drei gesunde, ziemlich gleich schwere Kaninchen durch Einathmen von Aether, Aethylbromid und Chloroform in tiefe Anästhesie versetzt und darin erhalten.

Die Aetherwirkung trat in 1 Minute ein; Herzschlag an Zahl schnell vermehrt, an Impuls vermindert, Tod trat in 3 Minuten ein.

Durch Aethylbromid vollständige Anästhesie in 30 Secunden, Pupillen zuerst contrahirt, dann erweitert, Muskeln schlaff, beschleunigte Herzaction, allmählich nachlassender Impuls, Tod in 7 Minuten.

Chloroform bewirkte in 50 Secunden Anästhesie, Herzschlag schwach, nach 1 Minute 50 Secunden hörte die Herzthätigkeit plötzlich auf.

Die post mortem Untersuchung zeigte bei dem durch Aether getödteten Thiere Congestion in den Membranen und Investimente des Gehirns, das Herz schien in der Diastole angehalten zu sein, Gerinnsel im stark erweiterten rechten Ventrikel und Aurikel, beim Oeffnen der Bauchhöhle schwacher Aethergeruch, in den Lungen deutliche post mortem Hypostase.

Das durch Aethylbromid getödtete Thier hatte ein mehr als normal blasses Gehirn, Gerinnsel in beiden Herzventrikeln und Aurikeln, Tod anscheinend durch Hyperstimulation des Herzens, Lungen normal, kein Geruch nach Aethylbromid in den Eingeweiden wahrnehmbar.

Das durch Chloroform getödtete Thier hatte ein anämisches Gehirn, kleine Gerinnsel im rechten Ventrikel und Aurikel, das Herz schien in vollständiger Systole angehalten zu sein, von dem Gerinnsel herrührend, Lungen mit deutlicher Congestion, kein Geruch nach Chloroform wahrnehmbar.

Aus diesen Befunden lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die mit Aether und Aethylbromid behandelten Thiere starben unter einander ähnlichen Verhältnissen. Der Tod scheint verursacht zu sein durch gradweise Lähmung der Herz inhibitorisch-motorischen Centren, während das plötzliche Aufhören der Herz-



thätigkeit bei dem dritten, was eine typische Form der Chloroform-unfälle ist, eine Lähmung der Herz motorischen Centren anzuzeigen scheint.

So weit man von Experimenten an Thieren auf die Wirkung auf den menschlichen Organismus zurückschliessen kann, ist eine directe giftige Wirkung von reinem Aethylbromid nicht zu fürchten.

Dass reines Aethylbromid per se ein absolut sicheres Anästheticum ist, kann bis jetzt nicht positiv behauptet werden, aber seine Wirkungen erscheinen ganz eben so sicher wie die des Aethers und viel sicherer als die des verrätherischen und gefährlichen Chloroforms.

Remington stellt nach einer Reihe von Versuchen die folgende Methode der Bereitung des Aethylbromids als die beste hin:

Bromkalium (nicht gepulvert) . .	58 Theile.
Schwefelsäure (spec. Gew. 1,838) .	44 -
Reiner Alkohol (95 %) . . . .	44 -
Wasser . . . . .	28 -

Das Wasser wird in eine Flasche gethan, welche die doppelte Capacität der obigen Flüssigkeitsmengen hat, und die Säure allmählich zugesetzt. Nach dem Erkalten wird das Bromkalium zugegeben, die Flasche in ein Sandbad gestellt, in den durchbohrten Kork ein Thermometer gebracht und mittelst einer gebogenen Glasröhre mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden. In eine zweite Durchbohrung des Korks wird eine enge Glasröhre gesteckt, und diese mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauchs mit einer Röhre verbunden, die in einen Heber endigt. Der kürzere Schenkel des Hebers taucht in die den Alkohol enthaltende Flasche, welche etwa einen Meter hoch über die Flasche gestellt ist, welche die Mischung enthält. Letztere wird zu 116° C. erhitzt, und nun der Alkohol hineintropfen oder in kleinem Strome hineinfließen gelassen, was sehr sorgfältig regulirt werden muss, damit die Temperatur nicht unter 100° C. fällt und nicht über 116° C. steigt. Ist aller Alkohol hinzugeflossen, so setzt man die Destillation fort, bis die Temperatur auf 116° C. gestiegen ist, und nimmt dann die Vorlage ab. Das Destillat wird mit dem gleichen Volumen destillirtem Wasser geschüttelt, welchem 5 Theile Sodälösung zugesetzt sind oder so viel, dass das Wasser leicht alkalisch ist, und wenn die Mischung sich klar in zwei Schichten getrennt hat, wird die obere abgegossen, die untere schwerere in eine reine Flasche gebracht, welche einige Stücke Chlorcalcium enthält, und noch einmal destillirt.

Der Vorzug dieser Methode ist, dass die Zersetzung bei einer Temperatur vor sich geht, die leicht controlirt werden kann, die Bildung des Aethylbromids geht regelmässig und gefahrlos vor sich. Dieser Apparat kann ohne Zweifel auch zur Darstellung anderer Aethylverbindungen dienen.

Nach Remington ist Aethylbromid eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, nicht entzündbar, von angenehmem Geruch und einem warmen Zucker ähnlichen Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 1,420; sein Siedepunkt 40° C. (104° F.). Es ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol und Aether. Wenn eine kleine Menge durch Hin- und Herfliessen in einer Porzellanschale verdunstet wird, so ist wenig oder kein fremder Geruch beim Verdampfen des Restes wahrzunehmen, und die Schale ist mit einem leichten Anfluge von Feuchtigkeit bedeckt. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. 1880. pag. 241—250 und pag. 298, woselbst Abbildung des Apparats.*) R.

### Luftanalyse, Krankenhäuser während der Epidemie. —

Wm. von Sloeten untersuchte mittelst eines selbst construirten Saugapparates die Luft der Krankenhäuser während der Epidemie 1878, um festzustellen, ob die Atmosphäre mehr Keime stickstoffhaltiger organischer Gebilde enthalte als zu anderer Zeit, und in welchem Verhältniss das freie Ammoniak sich zum Albuminoid-Ammoniak verhalte.

Das freie Ammoniak und das Albuminoid-Ammoniak wurde nach Wanklyn, Smith & Chapmans Methode bestimmt.

Analyse der Luft während des gelben Fiebers, während der Monate September und October in der Derbigny-Strasse.

1,000000 Cubikfuss.

Datum	freies Ammoniak	Albuminoid-Ammoniak
Sept. 9	125,62	350,56 Gran.
- 10	100,05	371,21 -
- 11	82,00	382,19 -
- 18	79,56	376,82 -
- 19	95,66	400,75 -
- 20	98,06	360,80 -
- 21	102,25	345,76 -
- 22	82,72	325,78 -
- 23	92,05	328,72 -
- 24	112,26	300,42 -
- 25	78,20	285,62 -
- 26	115,06	312,92 -
- 27	103,07	314,62 -
- 28	96,78	325,08 -
- 29	103,05	300,20 -
- 30	100,25	250,96 -
Oct. 1	76,02	275,23 -
- 2	70,25	206,05 -
- 3	68,70	198,33 -
- 4	74,09	150,42 -

Datum	freies Ammoniak	Albuminoid-Ammoniak
Oct. 5	63,92	125,05 Gran.
- 6	78,82	150,02 -
- 7	92,74	125,67 -
- 8	100,86	105,82 -
- 9	175,92	150,32 -
- 10	103,33	175,06 -
- 11	92,88	162,73 -
- 12	92,07	165,22 -
- 13	90,02	154,21 -
- 14	98,62	160,02 -
- 15	92,08	168,06 -
- 16	105,30	200,32 -
- 17	102,06	250,32 -
- 18	107,45	292,08 -
- 19	102,01	300,67 -
- 20	125,66	290,62 -
- 21	120,02	230,04 -
- 22	118,56	226,05 -
- 23	112,06	203,05 -
- 24	111,56	201,03 -
- 25	90,06	225,76 -
- 26	85,67	203,03 -
- 27	83,04	180,16 -
- 28	85,09	170,22 -
- 29	89,70	162,00 -
- 30	76,22	150,02 -
- 31	70,06	147,22 -
Nov. 1	82,42	142,07 -
- 2	79,23	120,78 -
- 3	76,79	110,22 -
- 4	60,05	92,07 -
- 5	56,62	85,66 -
- 6	50,64	84,75 -
- 7	40,40	75,00 -
- 8	32,07	62,06 -
- 9	32,09	61,80 -
- 10	31,00	61,02 -
- 11	31,67	60,72 -
- 12	32,66	55,66 -
- 13	33,00	53,04 -
- 14	34,06	52,63 -
- 15	35,66	48,60 -
- 16	34,03	44,55 -
- 17	31,68	46,87 -
- 18	27,32	43,66 -

Datum	freies Ammoniak	Albuminoid-Ammoniak
Nov. 19	23,02	56,52 Gran.
- 20	26,24	55,03 -
- 21	27,45	52,90 -
- 22	24,00	49,60 -
- 23	23,22	48,07 -
- 24	23,31	47,25 -

Folgende Tafel der Luftanalyse in dem Hofe der Charity hospital School of medicine.

Sept. 18	130,06	325,62 Gran.
- 19	95,00	326,22 -
- 20	98,62	315,34 -
- 30	100,15	290,02 -
Oct. 15	83,04	256,05 -
- 22	100,30	268,09 -
- 23	105,67	240,83 -
- 25	88,32	235,06 -
Nov. 1	60,02	180,72 -
- 3	58,86	156,70 -
- 16	40,72	55,02 -
- 18	35,93	48,67 -

Folgende Bestimmungen sind auf dem Dache der Charity Hospital School of medicine gemacht worden.

Sept. 19	38,62	86,42 Gran.
- 25	38,42	76,02 -
- 30	39,42	88,46 -
Oct. 5	30,24	72,08 -
- 10	24,02	56,04 -
- 15	28,82	64,57 -
- 25	35,22	64,25 -
- 31	24,46	52,65 -
Nov. 3	23,39	48,65 -
- 10	28,02	43,02 -

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass die Luft während der Epidemie mit Albuminoid-Ammoniak beladen ist und diese Abnormität mit dem Fieber verschwindet. Ferner dass die Luft, welche mit dem Boden nicht directe Verbindung hat, nicht so beladen ist, also hoch gelegene Orte am wenigsten von epidemischen Krankheiten heimgesucht werden. (*Journal of the american Chemical Society. Vol. I. No. 7. p. 263.*) Bl.

**Wirkung von Salzsäure auf Albuminoide.** — Horbaczewsky hat von den albuminoiden Körpern die Hornsubstanz, Haare, Leim und Hornhaut des Auges zerlegt, und die bei der Zerlegung erhaltenen Producte isolirt und analysirt. Die Hlasiwetz-

sche und Habermann'sche Methode wurde dabei in folgender zweckmässiger Weise modificirt, dass die Eiweisskörper mit Salzsäure allein gekocht und dann nur der zehnte Theil des angegebenen Zinnchlorürs zugesetzt wurde. Auch Blei- und Kupfersalz lassen sich anstatt des Zinnsalzes verwenden. Von den Resultaten sind als wichtig hervorzuheben, dass die Hornsubstanz beim Kochen mit Salzsäure reichliche Mengen von Glutaminsäure neben Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff liefert, während Preussler in den Rückständen von der Darstellung des Tyrosins aus Horn durch Kochen mit Schwefelsäure sehr geringe Mengen von Asparaginsäure fand und ausdrücklich betont, dass die Glutaminsäure sich unter den Zersetzungsproducten nicht befindet. Auch aus Menschenhaaren wurden dieselben Producte erhalten, während die bisherigen Untersucher nur Leucin, Tyrosin und Ammoniak nachwiesen. Zugleich wurde die Beobachtung gemacht, dass, während Horn sich in befeuchtetem Zustande, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, zersetzt, die Haare dies nicht thun; hingegen entwickelt sich beim Kochen mit Salzsäure aus den Haaren ebenso wie aus dem Horn reichlich Schwefelwasserstoff.

Als Zersetzungsproducte des Leims wurden erhalten: Glutaminsäure, Leucin, Glykokoll, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Dieses Resultat unterscheidet sich von den bisher gewonnenen wesentlich in Hinsicht auf die Glutaminsäure, welche sich in der ersten Krystallisation des Gemisches als salzsaure Glutaminsäure vorfand.

Bei der Zersetzung der Hornhaut traten auch Spuren von Tyrosin auf. (*Aus dem Laborator. des Prof. E. Ludwig. Stzgb. der kais. Akademie der Wissenschaften. 80. Bd. 1879. Med. chirurg. Rundschau. Jahrg. XX. pag. 853.*) C. Sch.

**Styron, ein neues Antisepticum.** — Das Styron (Styrryl oder Cinnylalkohol) ist nach Beach ein Antisepticum ( $C^9H^9OH$ ), welches erhalten wird, wenn Styracin oder Cinnyl cuniamat (eine Verbindung, welche im flüssigen Storax und im Perubalsam vorkommt) mit ätzenden Alkalien erhitzt wird.

Es krystallisirt in reichen, seidenglänzenden Nadeln, hat einen süssen Geschmack und Geruch nach Hyacinthen. Schmilzt bei  $33^{\circ}$  F. und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur ohne sich zu zersetzen. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich (1 : 12) in Alkohol und Aether noch löslicher. Eiternde Wunden wurden vollkommen deodorisirt, in 6 Theilen Wasser oder Oel gelöst, verursacht es nicht den geringsten Hautreiz. Styron desinficirte Urin vollständig und wurden selbst nach 59 Tagen keine Pilzformen unter dem Mikroskop entdeckt. (*The Pharmacist and Chemist. Juni 1880. pag. 217. From medical and surgical reporter.*) Bl.

**Fette Oele greifen Eisen an.** — Vollkommen neutrale Fette greifen in Gegenwart von Wasserdampf Eisen stark an.

Eisenfeile, mit einem neutralen Oele übergossen, wurde in einem geschlossenen Kessel 8 Tage lang gepresstem Wasserdampf ausgesetzt. Die Eisenfeile wurde stark angefressen gefunden und hatte ein Theil des Oeles einen stark sauren Geruch angenommen, war schleimig und braun geworden. An der Luft oxydirte es sich rasch und setzte Eisenperoxyd ab. Durch Lösen in Aether und Destillation des Lösungsmittels gereinigt, sättigte es sich sofort mit Eisen, wenn es damit wieder in Berührung gebracht wurde.

Ferner, Eisenspäne in vollkommen neutrales Oel geworfen entwickelten, wenn Wasserdampf unter Atmosphärendruck in dasselbe geleitet wurde, unaufhörlich Wasserstoff, welches den Beweis giebt, dass bei 212°F. vollkommen neutrale Fette Wasserdampf zersetzen, wenn Eisen gegenwärtig ist. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. pag. 132.) Bl.

**Laurelin** nennt W. H. Gregg einen Farbstoff, welchen er aus dem Campher darstellte. Er erhielt es gelb in verschiedenen Nüancen und glaubt auch einen rothen und scharlachrothen Farbstoff zu bekommen. Die Lebhaftigkeit und die Festigkeit der Farbe machen diesen Farbstoff besonders werthvoll. Leinen, Baumwolle und Seide können ohne Unterschied damit gefärbt werden, starkes Seifenwasser und längeres Kochen in Wasser verändert nicht im geringsten die Lebhaftigkeit der damit gefärbten Stoffe.

Die Darstellung macht Verfasser noch nicht bekannt. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 133.) Bl.

**Prüfung des Pepsins.** — J. Merrit schüttelt 10 Gran des zu untersuchenden Pepsins mit ungefähr einer Unze Wasser in einem Reagensrohre von 1" Durchmesser. Ist die Lösung erfolgt, setzt er eine gleiche Menge gesättigte Kochsalzlösung zu und setzt die Mischung 24 Stunden bei Seite.

Je nach der Menge des vorhandenen wirklichen Pepsins wird dieses sich ausscheiden und sich auf der Oberfläche in dünnerer oder dickerer Schicht ansammeln. (*The pharmacist and chemist.* 1880. p. 275.) Bl.

**Die Absorbition des Zuckers durch Thierkohle.** — Henry Mott stellte eine Menge Versuche an, um den Einfluss der gewöhnlich angewendeten Menge Thierkohle auf Zuckerlösungen kennen zu lernen. Seine Schlüsse sind folgende:

1) 10 Gramm Thierkohle absorbiren aus einer reinen Zuckerlösung (26,048 in 100 C. C.) 0,30 bis 0,35 % Zucker.

2) 10 Gramm Thierkohle absorbiren Zucker und auch andere Stoffe, welche Licht polarisiren, aus einer unreinen oder rohen Zuckerlösung 0,10 — 0,66 %, aber nur 0,30 bis 0,35 % nach dem Invertiren.

3) Vollkommen trockene Thierkohle absorbirt am besten.

4) Das grösste Absorbtionsvermögen, welches 10 g. irgend einer gut bereiteten Thierkohle besitzt, ist 0,70 % der Lösung.

5) Da 2 g. Thierkohle vollkommen ausreichen, eine filtrirte Zuckerlösung, welche durch basisch Bleiacetat theilweise geklärt und entfärbt worden war, zu entfärben, so kann sie ohne Nachtheil angewandt werden, weil die Zuckerabsorbtion dann ausserordentlich gering ist.

6) Angenommen 10 g. Thierkohle absorbiren aus einer Lösung reinen Zuckers (26,048 in 100 C. C.) genau 0,35 %, so würde eine Tonne Thierkohle 18,2 g. absorbiren, und die Thierkohle wäre fähig 0,0091168 % Zucker zu absorbiren. (*Journal of the american chemical society. No. 12. p. 514.*) Bl.

### Wirkung des Benzo-Trichlorid auf primäre Amine. —

Wirken nach James Stebbins gleiche Molecüle von Benzo-Trichlorid  $C^6H^5C=Cl^3$  auf Paratoluidin  $C^6H^4CH^3NH^2$  bei gewöhnlicher Temperatur ein, so tritt eine starke Erwärmung ein und HCl mit Wasserdampf gemischt, entweicht. Lässt diese Entwicklung nach, so ist die Reaction beendet, die weisse körnige Masse wird in starkem Alkohol gelöst, aus welchem beim langsamen Abkühlen weisse Nadeln von starkem Glasglanz, deren Schmelzpunkt  $155^{\circ}C$ . ist, und weisse rhombische Prismen bei schnellem Abkühlen auskrystallisiren.

Wird die Substanz etwas über den Schmelzpunkt erwärmt, so sublimirt sie in kleinen Nadeln, welche unverändert sind. In Wasser ist sie nur sehr wenig löslich, dagegen wird sie von Salzsäure und Essigsäure leicht gelöst.

Starke  $H^2SO^4$  löst sie leicht auf unter Entwicklung von HCl-Dämpfen; durch kaltes Wasser wird sie, wahrscheinlich frei von Chlor, gefällt.

Diese Verbindung ist weder eine Säure noch eine Base, und kann nur erklärt werden, wenn sie durch Oxydation oder durch Reduction in eine Substanz von bekannter Zusammensetzung überführt wird. Uebermangansäures Kali ruft zuerst einen rothen, dann einen schwarzen Niederschlag hervor. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages wird Verf. noch untersuchen. (*Journal of the american chemical society. No. 12. pag. 524.*) Bl.

**Bromwasserstoffsäure ein empfindliches Reagens auf Kupfer.** — Wird nach Endemann und Prochazka einer verdünnten Kupfersalzlösung concentr. Bromwasserstoffsäure zugesetzt, so entsteht eine dunkle, bräunlichrothe oder violette Färbung.

Die Reaction soll so scharf sein, dass  $\frac{1}{100}$  Milligr. Kupfer noch mit Sicherheit erkannt wird. Ein Tropfen dieser sehr verdünnten Kupferlösung wird auf ein Uhrglas gebracht, 1 Tropfen BrH zuge-

setzt und die Mischung an einem warmen Ort der langsamen Verdunstung überlassen. Bis zu einem Tropfen concentrirt, wird sofort eine deutlich rosarothte Färbung zu erkennen sein, und sie soll drei bis vier mal leichter wahrzunehmen sein als die, welche Ferrocyanalkaliumlösung hervorruft. Von anderen Metallen scheint nur das Eisen, wenn es nicht in geringer Menge vorhanden ist, diese Reaction zu beeinträchtigen. (*Journal of the american chemical society. No. 12. p. 526.*) Bl.

**Uralium.** — Dieses neue Metall, welches 1869 von Guyard im russischen Platin entdeckt wurde, hat ein Atomgew. von 187,25. Es ist nächst dem Silber das weisseste Metall, welches dehnbarer als Platin, so weich als Blei ist und dessen Schmelzpunkt fast mit dem des Platins übereinstimmt. Das sp. Gew. 20,25, das Atomvol. 6,25. In seinen chemischen Eigenschaften ist es von Platin schwer zu unterscheiden. (*Journal of the american chemical society. No. 12. p. 527. Moniteur scientifique Quesneville.*) Bl.

**Ueber Dioxyäthyl-Methylen und Methylenchlorid.** — Wm. Greene stellte Methylenchlorid durch Reduction einer alkoholischen Chloroformlösung mittelst Zink und Salzsäure dar.

Zink und Chloroform mit mehrmal seines Vol. Alkohol gemischt, wird in einem passenden Apparat nach und nach mit Salzsäure übergossen.

Die Reaction tritt sofort ein; unter starker Wärmeentwicklung destilliren Methylenchlorid und Chloroform über. Lässt die Reaction nach, so wird wieder Salzsäure zugesetzt und wenn nöthig die Mischung mässig erwärmt. Geht Alkohol über, so ist die Destillation beendet.

Das Destillat wird gewaschen, getrocknet und rectificirt, das was unter 53° übergeht, gesammelt. Der Rückstand kann wieder mit Zink und Salzsäure behandelt werden. Durch wiederholte Rectification wird reines Methylchlorid erhalten, dessen Siedepunkt bei 40—41° ist.

**Dioxyäthyl-Methylen.** Ein Molecül Natrium wird allmählich einer Mischung, bestehend aus einem Molecül Methylenchlorid und ungefähr 4mal der theoretisch berechneten Menge absoluten Alkohols, in einem entsprechenden Apparat zugesetzt. Die Mischung auf einem Wasserbade ungefähr 1 Stunde erhitzt, destillirt über. Derjenige Theil, welcher unter 78° übergeht, enthält den ganzen Diäthyläther. Mit concentr. Calciumchloridlösung geschüttelt und sorgfältig rectificirt, wurde das, was zwischen 86°—89° übergeht, zurückgehalten.

Das Dioxyäthyl-Methylen ist eine ätherische Flüssigkeit von durchdringendem angenehmem Geruch, der an Münze erinnert. Das sp. Gew. bei 0° = 0,851 und siedet unter einem Druck von



769 Millim. bei 89°. In Wasser ist es wenig löslich und mischt sich mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen. (*Journal of the american chemical society. No. 12. pag. 523.*) *Bl.*

### Wirkung angesäuerten Wassers auf Eisen und Stahl. —

Wird nach Hughes Eisen oder Stahldraht in angesäuertes Wasser gelegt, so wird es rasch brüchig. (10%  $H^2SO^4$  ist hinreichend.) Verf. führt diese Erscheinung auf aufgenommenen Wasserstoff im nasziirenden Zustande zurück, indem er dieselbe Wahrnehmung hatte, als er Eisendraht Wasserstoff aussetzte, welcher durch Electrolyse des Wassers frei wurde. Dieser brüchig gewordene Eisendraht bis zur Kirschrothgluth erhitzt, nimmt in wenigen Sekunden seine vorherige Biegsamkeit wieder an.

Solches wasserstoffhaltiges Eisen ist negativer und bleibt an der Luft unverändert, rostet nicht. (*The druggists circular and chemical gazette. 1880. pag. 132.*) *Bl.*

### Um freie Salzsäure in Eisenchlorid zu entdecken,

bereitet sich Nicola Rease 1) eine Lösung von 1 gr. krystallisirter Carbonsäure in 100 C. C. heissem destillirten Wasser, und verdünnt 2) die zu untersuchende Eisenchloridlösung mit 50 C. C. destillirtem Wasser.

Die Eisenchloridlösung in ein kleines Becherglas, auf weisser Papierunterlage, gegossen, wird tropfenweise mit der Phenollösung versetzt. Ist die Lösung schwach sauer, so entsteht beim ersten Tropfen eine vorübergehende, wenn stark sauer, gar keine Färbung. Bei weiterem Zusatz von Phenol aber entsteht eine bleibende amethystene Färbung, welche nach und nach dunkler wird, wenn keine freie Salzsäure vorhanden ist.

Aus dem Verbrauch der Phenollösung kann man die vorhandene Säuremenge ungefähr erkennen. (*The druggists circular and chemical gazette. 1880. pag. 132.*) *Bl.*

### Eigenthümliche Reaction des Arsen auf Zucker. —

Eine Lösung reiner Arsensäure mit Zucker gemischt, nimmt nach wenigen Stunden eine rosa Färbung an, geht bald in schön purpurroth über, welche Färbung dann mit wenig Veränderung mehrere Tage bleibt. Milchzucker, Mannit, Traubenzucker, Stärkezucker rufen ähnliche Färbung hervor, aber Harnzucker, Süssholzzucker und andere Stoffe wie Stärke, Gummi etc. verhalten sich indifferent. Arseniate (lösliche) und Arsenigesäure bewirken ebenso wenig diese Färbung. (*The druggists circular and chemical gazette. 1880. pag. 117.*) *Bl.*

### Methylchlorid zum Extrahiren von Wohlgerüchen. —

Vincent extrahirte durch Methylchlorid die Wohlgerüche ver-

schiedener Hölzer. Die erhaltenen Oele hatten einen unangenehmen Geruch von Methylchlorid angenommen. Durch vorherige Behandlung des Methylchlorids im gasförmigen Zustande mit conc. Schwefelsäure wurde dieser vollständig entfernt.

Das auf diese Weise dargestellte Ol. neroli wurde feiner gehalten als das durch Destillation mit Wasser gewonnene Oel. Die Blumen, Hölzer etc. werden in einer Destillirblase mit hinreichender Menge Methylchlorid übergossen und die Flüssigkeit nach 2 Minuten Berührung in einen luftdichten Kessel abgezogen. Aus einem angebrachten Behälter fliesst Methylchlorid so lange nach, bis die Blumen etc. erschöpft sind. Das so erhaltene Chlorid wird mittelst einer Luftpumpe ausgezogen und ein Wasserstrahl jagt es mit der Feuchtigkeit der Blumen in einen Gasometer, aus welchem dann alles Chlorid mittelst der Luftpumpe erhalten wird.

Im Vacuo wird das Chlorid, welches das Oel gelöst enthält, eingedampft; indem rund um den Kessel ein Wasserstrom von 30° C. fliesst, entzieht mittlerweile die Luftpumpe das Chlorid als Gas. Das angebrachte Manometer, welches zuerst 3—4 Atmosphären Druck zeigte, wird im Vacuo einen halben Atmosphärendruck anzeigen, wenn die Operation völlig beendet ist. Der Kessel wird dann geöffnet und das an Fett und Wachssubstanzen gebundene Oel mit Alkohol behandelt. Diese Methode soll auch bei den Blüthen, z. B. Jasmin, Veilchen etc., angewandt sein, welche bis jetzt nur durch enfleurage ausgezogen wurden. Die Ausbeute soll auch an 25% grösser sein. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 116.) Bl.

**Fabrikmässige Darstellung des Ammoniaks auf synthetischem Wege.** — Rickmann und Thompson haben ein Patent genommen, Ammoniumchlorid auf die einfachste Weise darzustellen. In einer einfachen Feueresse mit einem zu schliessenden Aschenkasten, um die Zufuhr der Luft zu reguliren, wird Wasserdampf durch die Hitze der Esse selbst erzeugt. Steinkohlenstaub, welcher 1,06 Sch. die Tonne kostet, dient zur Heizung und bewirkt die Reduction.

Da es nun sehr schwierig ist, Ammoniak zu machen aus dem nascirenden Wasserstoff des Wassers und dem Stickstoff der Luft, weil die Temperatur, bei welcher die Bildung und die Zersetzung des Ammoniaks wieder eintritt, nicht constant zu erhalten ist, so wird dem Steinkohlenstaub 5—8% Kochsalz zugesetzt. Kochsalz wird in Rothglühhitze in Gegenwart nascirenden Ammoniaks zersetzt, es bildet sich Ammoniumchlorid und dieses zersetzt sich in Weissglühhitze nicht, sondern ist unzersetzt flüchtig. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 116.) Bl.

**Vegetabilisches Elfenbein.** — Die Früchte von *Phytelphas macrocarpa*, Elfenbeinpalme genannt, welche in Columbien und Neu-Granada massenhaft vorkommt, wachsen aus dem Stamm an der Basis der Blätter und kommen gewöhnlich zu 6 oder 7 vereinigt vor.

Jede Frucht enthält 6—9 Samen (Elfenbeinnüsse). Die Samen haben eine raue dunkelbraune Kruste; das Eiweiss, welches das Elfenbein ist, ist von durchscheinender, nicht ganz weisser Farbe, wird aber, dem Licht und der Luft ausgesetzt, weisser und undurchsichtig. Es ist weicher und weniger zerbrechlich als Elfenbein. Es besteht aus Cellulose, Gummi, Casein, Oel, Albumin mit etwas Aschenrückstand. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. p. 110. H. A. Alford Nicholls. M. D. Dominica). Bl.

**Blauer Farbstoff der ätherischen Oele.** — Die blaue, grüne Farbe verschiedener ätherischer Oele, wie die von *Ol. chamomillae*, *absynthii* u. a. hängt ab von einem blauen Stoff, Azulen genannt, welcher den hellen Kohlenwasserstoffen beigemischt und durch ein gleichzeitig vorhandenes gelbes Harz bis zum blassgelben Schiller modificirt wird.

Das Azulen wird durch fractionirte Destillation gewonnen; nachdem der farblose Kohlenwasserstoff übergegangen ist, folgt Azulen bei höherer Temperatur; wenn noch mit dem gelben Harz gepaart, tritt bei wiederholter Destillation Trennung ein.

Azulen, ganz einerlei aus welchem ätherischen Oele es isolirt wurde, kocht bei 576° F. und hat ein spec. Gew. von 0,910. Es entwickelt beim Kochen dichte blaue Dämpfe. Seine Zusammensetzung ist  $C^{16}H^{24} + H^2O$ . Durch Oxydation scheint das Azulen in einen gelben Farbstoff überzugehen. Demnach:

- 1) Farblose ätherische Oele enthalten weder Azulen noch Harz.
- 2) Gelbe ätherische Oele enthalten nur Harz.
- 3) Blaue ätherische Oele enthalten nur Azulen.
- 4) Braune, grüne und gelbgrüne enthalten Azulen und Harz zusammen in abwechselnden Verhältnissen.

Diejenigen Oele, welche nur Azulen und kein Harz enthalten, wie z. B. *Ol. chamomillae* enthalten noch nicht 1%, dagegen die, welche Azulen und Harz enthalten, enthalten an 3% Azulen. (*The druggists circular and chemical gazette.* 1880. pag. 100.)

Bl.

## C. Bücherschau.

---

Flora von Trier, bearbeitet von Dr. H. Rosbach. Trier.  
Verlag von Ed. Groppe.

Abweichend von andern Floren besteht dieses treffliche Werk aus zwei Theilen.

Der I. Theil enthält die analytische Uebersicht zum Bestimmen der in der Flora Trier's vorkommenden Gefässpflanzen mit Eintheilung derselben nach dem Sexualsystem, wie nach dem natürlichen System; dabei sind die Merkmale der Familien, Gattungen, Rotten und Arten (nebst Varietäten und Bastarden) in prägnanter Kürze und Uebersichtlichkeit angegeben, so dass dieser Theil für sich gebunden als practisches Excursionsbuch empfohlen werden kann.

Im II. Theil finden wir die topographische Uebersicht der dem Gebiete angehörigen Pflanzen, mit ihren Synonymen, Verbreitung, Fund- und Standorte, Lebensdauer und Blüthezeit. Seltenheiten, deren Fundort nicht genau bezeichnet werden konnte, sind mit Hülfe der betreffenden Sectionen der preussischen Generalstabskarte etc. leicht aufzufinden.

*Drosera obovata* M. K. möchte wohl Bastard von *D. rotundifolia* L. und *D. anglica* Huds. sein. *Cineraria spathulaefolia* Gmel. wohl höchstens als Abart, nicht als Synonym von *C. campestris* DC. genommen werden können. Die Schreibweise von *ranunculodes*, *deltodes* u. A. für *ranunculoides*, *deltoides* etc. halten wir für nicht gerechtfertigt.

Der Druck ist zwar klein, doch deutlich und correct.

Die Flora enthält 91,42% der in Wirtgen's Flora der Rheinprovinz aufgeführten Arten und circa 68%, also über  $\frac{2}{3}$  aller Pflanzen des deutschen Reichsgebietes, ist mithin auch für weitere Kreise zu empfehlen.

Sie wird überhaupt allen Freunden der scientia amabilis willkommen sein.

M. Schultz.

---

Die Quebracho-Rinde von Dr. Adolph Hansen. Berlin.  
Verlag von Julius Springer.

Mit grosser Freude begrüssen wir diese dem Standpunkt der Wissenschaft angemessene Arbeit, die uns die längst vermisste Klarheit über die sich vielleicht bald mehr einbürgernde Droge giebt.

Verfasser behandelt zunächst die Abstammung der Rinde und giebt dazu eine systematische Beschreibung des Baumes, dann folgt die Untersuchung der Rinde mit Loupe und Mikroskop, Entwicklungsgeschichtliches, falsche Quebracho-Rinden, schliesslich die Untersuchung des Holzes mit dem Mark.

Gute Abbildungen dienen zur Erläuterung.

M. Schultz.

---

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
14. Band, 6. Heft.  
~~~~~

## A. Originalmittheilungen.

---

### Ueber einige Derivate des Morfin.

Mittheilungen aus der pharmaceutischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums zu Göttingen.

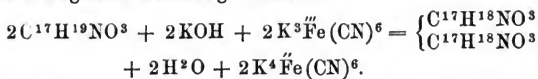
Von Dr. Karl Polstorff.

#### I. Die Einwirkung des Kaliumferricyanids und anderer schwacher Oxydationsmittel auf Morfin und „das Oxymorfin Schützenberger's.“

Kieffer (Annalen der Chemie 103, p. 274) machte zuerst die Beobachtung, dass Morfin in alkalischer Lösung das Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid reducirt. Kieffer schloss aus seinen Versuchen, dass ein Molecül Morfin ein Molecül Kaliumferricyanid reduciren und suchte dies Verhalten zu benutzen, um den Gehalt des Opium an Morfin auf maassanalytischem Wege festzustellen, indem er einen Opium-Auszug mit überschüssigem Kaliumferricyanid versetzte und den Ueberschuss nach der Methode von C. Mohr (Annalen der Chemie 105, p. 69.) — Versetzen mit Kaliumjodid und Zinksulfat, Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit  $\frac{1}{10}$  Natriumhyposulfit — bestimmte. Fr. Mohr zeigte dann (Lehrbuch der Titrimethode, 2. Aufl., p. 324), dass die Methode von Kieffer unbrauchbar sei, da je nach der Dauer der Einwirkung und der Erwärmung wechselnde Mengen von Kaliumferricyanid verbraucht würden.

Beide Forscher studirten die Reaction nur in analytischer Beziehung, stellten aber über die Art der Zersetzung, welche das Morfin hierbei erleidet, keine Untersuchungen an. Auch aus späterer Zeit liegen hierüber keine Beobachtungen vor und habe ich deshalb die Einwirkung des Kaliumferricyanids auf Morfin in dieser Richtung verfolgt. Hierbei zeigte sich, dass eine schwache

Oxydation des Morfins durch Wasserstoffentziehung stattfindet und bei Beobachtung einiger Vorsichtsmaassregeln die Reaction sehr glatt nach folgender Gleichung verläuft.



Es wird also aus zwei Molecülen Morfin je ein Wasserstoff-Atom fortgenommen und die beiden Reste vereinigen sich zu der Verbindung  $\text{C}^{34}\text{H}^{36}\text{N}^2\text{O}^6$ , welche wohl am besten als Oxydimorfin bezeichnet wird.<sup>1</sup>

Wie erwähnt, erfolgt die Ueberführung des Morfins in Oxydimorfin durch Kaliumferricyanid nur dann glatt, wenn gewisse Bedingungen eingehalten werden. Es gehört hierzu namentlich Operiren in kalter Flüssigkeit, Vermeiden eines grösseren Ueberschusses an Kaliumhydroxyd und Ausschluss der Luft während der Oxydation. Folgendes Verfahren stellte sich als das zweckmässigste heraus: Das sehr fein verriebene Morfin wird mit Wasser übergossen, eine berechnete Menge Normal-Kalilauge — auf 1 Mol. Morfin = 303, 1 Mol. Kaliumhydroxyd = 56 — zugesetzt und das Morfin durch Erwärmen in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten lässt man die kalte Lösung einer berechneten Menge Kaliumferricyanid — 1 Mol. = 329,6 — langsam zufließen, während man gleichzeitig durch die Flüssigkeit einen kräftigen Strom reinen Kohlenstoffdioxys leitet. (Auf 15,15 g. Morfin verwandte ich 400 C.C. Wasser, 2,85 g. Kaliumhydroxyd und eine Lösung von 16,5 g. Kaliumferricyanid in 50 C.C. Wasser.)

Anfangs wird das beim Eintropfen der Kaliumferricyanid-Lösung sich ausscheidende Oxydimorfin wieder gelöst, fällt dann aber als gelblicher Niederschlag vollständig aus. Nachdem die ganze Menge des Oxydationsmittels zugesetzt, leitet man noch einige

---

Nachdem die Verhältnisse festgestellt waren, unter denen die Oxydation des Morfins glatt verläuft, versuchte ich, ob bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse die Kieffer'sche Bestimmungsmethode brauchbare Resultate liefere. Diese Versuche schlugen indessen fehl. Das Oxydimorfin giebt mit Jod Anlagerungsproducte, welche durch Natriumhyposulfit nur schwierig und wahrscheinlich auch nicht vollständig zerlegt werden. Sodann wirkt das Oxydimorfin — in Folge der Bildung dieser Anlagerungsproducte — entfärbend auf Jodamylum ein und aus diesen Gründen lässt sich die Endreaction nicht mit genügender Schärfe erkennen.

Minuten Kohlenstoffdioxyd durch die Flüssigkeit und filtrirt den Niederschlag dann rasch ab, am besten unter Anwendung einer Saug- oder Druckpumpe. Man mischt den Niederschlag zunächst einigemal mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol aus, lässt ihn an der Luft trocknen und kocht ihn darauf kurze Zeit mit Wasser, dem einige Tropfen einer Lösung von Dinatriumcarbonat zugesetzt sind. Es werden hierdurch die letzten Reste von Kaliumferrocyanid, welche dem Oxydimorfin so fest anhaften, dass sie durch Waschen mit Wasser allein nicht entfernt werden können, beseitigt, und die Base hinterbleibt nach dem Filtriren in fast reinem Zustande als weissliches Pulver, das unter dem Mikroskop als aus sehr feinen Kryställchen bestehend erscheint. Das Auswaschen mit Alkohol und Trocknen vor der Behandlung mit Dinatriumcarbonat ist nothwendig, da letzteres nicht unbedeutende Mengen der Base auflöst, wenn diese sofort im feuchten Zustande damit gekocht wird.

Um das Oxydimorfin völlig rein zu erhalten, löst man dasselbe in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, kocht die Lösung einige Minuten, filtrirt, falls sich Spuren von Berlinerblau abscheiden, von diesen ab und versetzt das genügend verdünnte, völlig erkaltete Filtrat mit soviel conc. Ammonhydroxyd, dass die anfangs ausgeschiedene Base vollständig wieder in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet sich das Oxydimorfin beim anhaltenden Erwärmen auf dem Wasserbade in kleinen farblosen Krystallen ab. Das Erwärmen wird am besten in Kolben ausgeführt, da beim Erhitzen in offenen, weiten Gefässen leicht eine Dunkelfärbung eintritt.

Man erhält nach dem beschriebenen Verfahren fast theoretische Ausbeute, während ich anfangs, als ich ohne Einleiten von Kohlenstoffdioxyd operirte und einen Ueberschuss an Kaliumhydroxyd anwandte, kaum 25 % an Ausbeute erzielte. Es erklärt sich letzteres durch die Löslichkeit der Base in Alkalihydroxyd-Lösungen, in welcher Lösung dieselbe, namentlich im unreinen Zustande, wenig beständig ist und unter starker Dunkelfärbung, wie es scheint, tiefgehende Zersetzung erleidet.

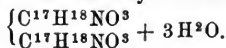
Aus der ammoniakalischen Lösung durch Erwärmen abgeschieden, bildet das Oxydimorfin ein farbloses, schweres Krystallmehl, das aus mikroskopischen, anscheinend rhombischen Tafeln besteht. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. so gut wie ganz unlöslich. Aus den Lösungen seiner

Salze wird es durch Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate als voluminöser weisser Niederschlag abgeschieden, welcher etwas schleimig ist und sich deshalb kaum vollständig auswaschen lässt. Durch einen Ueberschuss an Alkalihydroxyd wird die abgeschiedene Base wieder gelöst; von Kalium- und Natriumhydroxyd genügen hierzu verhältnissmässig geringe Mengen, von Ammonhydroxyd ist dagegen ein erheblicher Ueberschuss erforderlich. Wie oben gezeigt, scheidet sich aus der letzteren Lösung die Base beim Erwärmen in krystallinischer Form ab und ist dies der einzige Weg, auf dem dieselbe in ganz reinem, zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. Es wurde zu den Analysen und den weiteren Untersuchungen nur die in dieser Weise abgeschiedene, unter dem Mikroskop ganz gleichmässig krystallinisch erscheinende Verbindung verwendet.

Beim Erhitzen an der Luft auf Temperaturen über 100° C. färbt sich das Oxydimorfin dunkel und scheint hierbei eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Dasselbe ist bei den Salzen der Fall. Es wurde deshalb das Austrocknen sowohl der Base, als auch der Salze bei den Wasserbestimmungen stets im Wasserstoffstrome ausgeführt, wobei keine Veränderung eintritt. Im wasserfreien Zustande dem Lichte ausgesetzt, färbt sich das Oxydimorfin an den vom Lichte getroffenen Stellen gelb, die Resultate der Analyse werden hierdurch jedoch nicht beeinflusst.

Die Base ist sehr schwer verbrennlich und entzieht sich beim Verbrennen mit Kupferoxyd stets ein Theil des Kohlenstoffs der vollständigen Oxydation, selbst wenn mit grossen Mengen pulverigen Kupferoxyds gemischt wird. Mit Bleichromat erfolgt die Verbrennung leichter, doch erwies es sich auch hier als nothwendig, mit grösseren Mengen feinkörnigen Bleichromats zu mischen.

Die Analyse ergab für das Oxydimorfin die Zusammensetzung



H<sup>2</sup>O-Best.

1. 0,3012 g. der lufttrockenen Base verloren beim Erhitzen auf 150° im Wasserstoffstrome 0,0257 g. Wasser = 8,56 %.
2. 1,0465 g. desgl. verloren 0,0925 g. Wasser = 8,84 %.

	berechnet	gefunden	
$\text{C}^{34}\text{H}^{34}\text{N}^3\text{O}^6 =$	568	1.	2.
$3\text{H}^2\text{O} =$	54	8,56 %	8,84 %
	622		

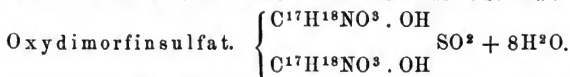


## C-, H- und N-Best.

1. 0,2678 g. der bei 150° getrockneten Base gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,1632 g. Wasser, entsprechend 0,01813 g. Wasserstoff = 6,77% und 0,7035 g. Kohlenstoffdioxyd, entspr. 0,19186 g. Kohlenstoff = 71,65%.
2. 0,2935 g. desgl. gaben 0,1792 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,01991 g. H = 6,78% und 0,7715 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,21041 g. C = 71,69%.
3. 0,2798 desgl. (durch längeres Liegen im Lichte gelb gefärbt) gaben 0,1675 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,01861 g. H = 6,65% und 0,7345 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,20035 g. = 71,59%.
4. 0,420 g. desgl. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 17,5 C.C. Stickstoff bei 5° C. und 745 Mm. Barometerstand, entspr. 0,020982 g. Stickstoff = 4,99%.

berechnet		gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C <sup>34</sup> = 408	71,84 %	71,65 %	71,69 %	71,59 %	—
H <sup>36</sup> = 36	6,33 -	6,77 -	6,78 -	6,65 -	—
N <sup>2</sup> = 28	4,93 -	—	—	—	4,99 %
O <sup>6</sup> = 96	16,90 -	—	—	—	—
568 100,00 %.					

Zur näheren Charakterisirung der Base stellte ich noch das schwefelsaure und das chlorwasserstoffsäure Salz derselben dar.



Das Oxydimorfinsulfat wurde erhalten durch Auflösen der reinen Base in heissem mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und Umkrystallisiren des beim Erkalten abgeschiedenen Salzes aus heissem Wasser. Es wurde beim Umkrystallisiren eine sehr verdünnte Lösung hergestellt und diese möglichst langsam abkühlen gelassen. Unter diesen Umständen schied sich das Sulfat in kleinen zu concentrischen Gruppen vereinigten Nadeln aus, welche 8 Molecüle Krystallwasser enthielten. Wurde eine concentrirte, siedende Lösung in Zimmertemperatur direct erkalten gelassen, so bildeten sich zunächst an der Oberfläche krystallinische Krusten und erst später schieden sich ausgebildete Krystalle aus. So dargestellt, enthielt das Salz stets weniger Krystallwasser (ca. 13 bis 15 %), es lag somit ein Gemenge des Salzes mit 8 Mol. Wasser und eines in der Wärme abgeschiedenen wasserärmeren Salzes vor.

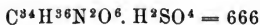
Das Oxydimorfin-sulfat ist in kaltem Wasser wenig, leichter in siedendem löslich. Durch einen Ueberschuss an Schwefelsäure und auch durch Hinzufügen von Salzsäure wird dasselbe aus der kalten Lösung fast quantitativ abgeschieden.

H<sup>2</sup>O-Best.

1. 1,0917 g. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 125° im Wasserstoffstrome 0,1957 g. Wasser = 17,92 %.
2. 0,8695 g. desgl. verloren, 0,156 g. Wasser = 17,93 %.

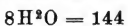
berechnet

gefunden



1.

2.



17,78 %    17,92 %    17,93 %.

810

H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>-Best.

1. 0,896 g. des bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,3055 g. Baryumsulfat, entspr. 0,1285 g. Schwefelsäure = 14,34 %.
2. 0,7135 g. desgl. gaben 0,2522 g. BaSO<sup>4</sup>, entspr. = 0,10607 g. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 14,86 %.

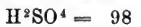
berechnet

gefunden



1.

2.



14,71 %

14,34 %

14,86 %.

666

Oxydimorfinchlorid.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{HCl} \\ \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{HCl} + (? \text{H}^2\text{O}). \end{array} \right.$

Das Oxydimorfinchlorid wurde erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter, heisser, im geringen Ueberschuss vorhandener Chlorwasserstoffsäure. Beim Erkalten der Lösung schied sich dasselbe als glänzend weisses, undeutlich krystallinisches (unter dem Mikroskop linsenförmig erscheinendes) Pulver aus. Dasselbe ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich; die Löslichkeit wird durch die Anwesenheit freier Säure bedeutend vermindert. Der Gehalt an Krystallwasser scheint je nach den Verhältnissen, unter denen das Salz sich ausscheidet, verschieden zu sein. Die erhaltenen Zahlen stimmten für 6½ Mol. Wasser (gefunden wurden 15,24 % und 15,23 %, berechnet für 6½ Mol. 15,43 %), doch wurde durch Versetzen der Lösung mit mässig conc. Chlorwasserstoffsäure ein Salz erhalten, welches beim Erhitzen auf 125° nur 3,14 % Wasser verlor; für 1 Molecül berechnen sich 2,73 %. Ob nicht im ersteren Falle ein Gemenge von Salzen mit verschiedenem Wassergehalte vorlag, konnte nicht entschieden werden, da es auch beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure nicht gelang, das Salz in gleichartig krystallisirter Form zu bekommen.

Beim Erhitzen unter Luftzutritt auf Temperaturen über  $100^{\circ}$  zersetzt sich das Salz unter Freiwerden von Chlorwasserstoffsäure, indem es sich gleichzeitig dunkel färbt und also wahrscheinlich eine theilweise Oxydation erleidet. Im Wasserstoffstrome kann dasselbe bei  $125^{\circ}$  ausgetrocknet werden, ohne dass die geringste Zersetzung eintritt.

## HCl-Best.

- 1, 0,459 g. des bei  $125^{\circ}$  im H-Strome getrockneten Salzes gaben 0,2023 g. Silberchlorid, entspr. 0,051456 g. Salzsäure = **11,20%**.
- 2, 0,458 g. desgl. gaben 0,2033 g. AgCl, entspr. 0,05171 g. HCl = **11,29%**.

	berechnet	gefunden	
$C^{34}H^{36}N^2O^6 = 568$		1.	2.
$2HCl = 73$	11,39 %	11,21 %	11,29 %
<b>641</b>			

Die angeführten Analysen können wohl nicht darüber im Zweifel lassen, dass das von mir durch Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morfin erhaltene Oxydationsproduct nach der Formel  $C^{17}H^{18}NO^3$  oder  $(C^{17}H^{18}NO^3)_x$  zusammengesetzt ist. Obwohl es mir nun nicht gelang, basische Salze darzustellen, kann doch nicht die einfache Formel  $C^{17}H^{18}NO^3$ , sondern muss die verdoppelte Formel  $C^{34}H^{36}N^2O^6$  angenommen werden, weil durch Einwirkung von Methyljodid auf diese Base das Jodid einer Ammoniumbase entsteht, welche mit Leichtigkeit basische Salze giebt, in welcher also unzweifelhaft zwei Stickstoff-Atome, demnach die Reste zweier Morfin-Moleküle angenommen werden müssen. Das Oxydationsproduct des Morfins wurde deshalb als Oxydimorfin bezeichnet.

Dieses Oxydimorfin stimmt in seinen Eigenschaften namentlich in dem charakteristischen Verhalten gegen Ammonhydroxyd und der Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, so vollständig überein mit einer von Schützenberger (Bulletin de la soc. chim. 1865, pag. 176) durch Einwirkung von Silbernitrit auf chlorwasserstoffsäures Morfin erhaltenen, und als Oxymorfin bezeichneten Base, dass an einer Identität beider Verbindungen kaum zu zweifeln war, obgleich Schützenberger die sehr abweichende Formel  $C^{17}H^{19}NO^4$  aufstellte, wonach also 1 Mol. Morfin 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen haben musste. Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Herrn R. Broockmann (Karl Broockmann, Dissertation, Göttingen 1880) die Schützenberger'sche Base genau nach dessen Vorschrift dar-

gestellt und untersucht und zeigte sich, dass auch hier unzweifelhaft ein Oxydimorfin von der Formel  $C^{34}H^{56}N^3O^6$  entstand.

Schützenberger sagt an dem angegebenen Orte: „Beim Zusammenbringen von Silbernitrit und chlorwasserstoffsauerm Morfin in äquivalenten Mengen erfolgt eine Ausscheidung von Silberchlorid. Wird die Mischung auf  $60^{\circ}$  erwärmt, so entweicht in reichlichen Mengen Stickoxyd, welches frei von Kohlenstoffdioxyd ist. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit gelb und nimmt schwach alkalische Reaction an. Wird nach beendeter Reaction des Silberchlorid abfiltrirt, so enthält das Filtrat höchstens Spuren von unverändertem Morfin, die grösste Menge des letzteren findet sich bei dem Silberchlorid in Form einer neuen Base, entstanden durch Oxydation. Um diese Base von dem Silberchlorid zu trennen, zieht man mit heissem, schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser aus, filtrirt und concentrirt. Das chlorwasserstoffsaurer Salz der neuen Base krystallisirt mit grosser Leichtigkeit, namentlich bei einem Ueberschuss der Säure, welche die Löslichkeit bedeutend vermindert. Die Reinigung ist einfach, man löst in heissem Wasser und fällt mit Chlorwasserstoffsäure. Nach etwa zweimaliger Wiederholung erhält man das Salz in vollständiger Reinheit, prachtvoll weiss, in Form mikroskopischer Nadeln. Aus dem so gereinigten Salze gewinnt man die Base durch Fällung der Lösung mit Ammonhydroxyd; sie scheidet sich ab als perlmutterglänzendes Pulver, welches aus sehr kleinen Nadelchen besteht. Der Niederschlag löst sich in einem grossen Ueberschuss von Ammonhydroxyd auf, beim Kochen scheidet sich die Base aber von Neuem in Form kleiner prismatischer Nadeln aus, die mit blossen Auge zu erkennen sind.“

Wir haben nun die Base genau nach diesen Angaben dargestellt, nur haben wir, da die voluminöse Beschaffenheit der durch Ammonhydroxyd gefällten Base ein vollständiges Auswaschen nicht wohl zulässt, zur völligen Reinigung derselben den früher für die Reinigung des Oxydimorfins beschriebenen Weg, der auf dem auch schon von Schützenberger beobachteten Verhalten gegen überschüssiges Ammonhydroxyd beruht, eingeschlagen. Es wurde also die verdünnte Lösung des chlorwasserstoffsaurer Salzes mit so viel Ammonhydroxyd versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag völlig wieder gelöst war und dann im Glaskolben auf dem Wasserbade anhaltend erwärmt. Es zeigte sich hierbei, dass eine Reinigung des chlorwasserstoffsaurer Salzes durch wiederholtes

Lösen in Wasser und Ausfällen mit Chlorwasserstoffsäure, wobei stets nicht unbedeutende Mengen verloren gehen, nicht nothwendig ist, vielmehr sogleich die ursprüngliche chlorwasserstoffsäure Lösung der Base in angegebener Weise behandelt werden kann.

So abgeschieden bildete die Base ein schweres, farbloses, krystallinisches, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie ganz unlösliches Pulver, das unter dem Mikroskop völlig gleichartig (in anscheinend rhombischen Tafeln) krystallisirt erschien.

Die Analysen ergaben:

H<sup>2</sup>O - Best.

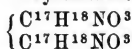
- 1,023 g. der lufttrockenen Base verloren beim Erhitzen auf 140° im Wasserstoffstrome 0,087 g. Wasser = 8,51 %.
- 1,141 g. desgl. verloren 0,102 g. H<sup>2</sup>O = 8,94 %.
- 0,943 g. desgl. verloren 0,0835 g. H<sup>2</sup>O = 8,85 %.

	berechnet	1.	2.	3.
C <sup>34</sup> H <sup>36</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> = 568				
3 H <sup>2</sup> O = 54	8,68 %	8,51 %	8,94 %	8,85 %
	622			

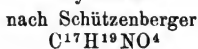
C. H. und N - Best.

- 0,269 g. der entwässerten Base gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer: 0,7035 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,19186 g. C = 71,32 % und 0,1655 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,0184 g. H = 6,84 %.
- 0,3265 g. desgl. gaben 0,8558 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,2334 g. C = 71,48 % und 0,1970 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,02188 g. H = 6,79 %.
- 0,3072 g. desgl. gaben 0,8065 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,21996 g. C = 71,60 % und 0,185 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,02055 g. H = 6,69 %.
- 0,2732 g. desgl. gaben 0,7185 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,19595 g. C = 71,72 % und 0,170 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,01889 g. H = 6,91 %.
- 0,2507 g. desgl. gaben 0,657 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,1792 g. C = 71,47 % und 0,149 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,01655 g. H = 6,60 %.
- 0,4355 g. der wasserfreien Base gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 18 C. C. Stickstoff bei 3° C. und 744 mm. Barometerstand, entspr. 0,02173 g. N = 4,99 %.
- 0,3265 g. desgl. gaben 14 C. C. Stickstoff bei 16° C. und 752 mm. Barometerstand, entspr. 0,01615 g. N = 4,95 %.

Oxydimorfin.



Oxymorfin.



	berechnet	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	berechnet
C <sup>34</sup> = 71,84 %	71,32	71,48	71,60	71,72	71,47	—	—	—	C <sup>17</sup> = 67,77 %
H <sup>36</sup> = 6,33 %	6,84	6,70	6,69	6,91	6,60	—	—	—	H <sup>18</sup> = 6,31 %
N <sup>2</sup> = 4,93 %	—	—	—	—	—	4,99	4,95	—	N = 4,65 %
O <sup>6</sup> = 16,90 %	—	—	—	—	—	—	—	—	O <sup>4</sup> = 21,27 %
	100,00 %								100,00 %

Schützenberger hatte gefunden (in der bei 140° C. getrockneten Substanz):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10
C =	67,64	67,05	67,44	68,11	68,16	67,94	68,21	67,27	—	—
H =	6,58	6,41	6,41	6,30	6,57	6,58	6,64	6,46	—	—
N =	—	—	—	—	—	—	—	—	4,52	4,95

Die von Schützenberger gefundenen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt weichen demnach von den von uns gefundenen bedeutend ab. Schützenberger erwähnt nun allerdings in der citirten Abhandlung, dass die Base in einem Ueberschuss von Ammonhydroxyd löslich sei, und sich aus dieser Lösung beim Erwärmen in deutlichen Krystallen abscheide, derselbe giebt aber nicht an, ob die in dieser Weise abgeschiedene Verbindung der Untersuchung unterworfen wurde. Da nach unseren Erfahrungen dies der einzige Weg ist, auf dem es gelingt die Base in ganz reinem Zustande zu erhalten, so liegt die Vermuthung nahe, dass Schützenberger die durch Ammonhydroxyd ausgefällte Verbindung in nicht völlig reiner Form der Analyse unterworfen hat.

Zur weiteren Vergleichung wurden das schwefelsaure und das chlorwasserstoffsäure Salz dargestellt.

Schwefelsaures Salz. Dasselbe wurde beim langsamen Abkühlen der heissen wässerigen Lösung in kleinen, farblosen, zu concentrischen Gruppen vereinigten Nadeln erhalten.

#### H<sup>2</sup>O - Best.

- 1,12 g. der lufttrockenen Krystalle verloren beim Erhitzen auf 140° im Wasserstoffstrome 0,2029 g. Wasser = 18,11%.
- 1,2595 g. desgl. verloren 0,2255 g. H<sup>2</sup>O = 17,94%.

	berechnet	gefunden	
C <sup>34</sup> H <sup>36</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> = 666		1.	2.
8 H <sup>2</sup> O = 144	17,78 %	18,11 %	17,94 %
	810		

#### H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> - Best.

- 0,7645 g. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,270 g. Baryumsulfat, entspr. 0,11356 g. Schwefelsäure = 14,85%.
- 0,757 g. desgl. gaben 0,2655 g. BaSO<sup>4</sup>, entspr. 0,1116 g. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 14,74%.
- 0,9171 g. desgl. gaben 0,3242 g. BaSO<sup>4</sup> entspr. 0,1363 g. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 14,86%.
- 0,627 g. desgl. gaben 0,2225 g. BaSO<sup>4</sup>, entspr. 0,09358 g. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 14,92%.

	berechnet	gefunden			
C <sup>34</sup> H <sup>36</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> = 568		1.	3.	3.	4.
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> = 98	14,71 %	14,85 %	14,74 %	14,86 %	14,92 %
	666				

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{berechnet} & \\
 (\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{NO}^4)^2 & = & 602 \\
 \text{H}^2\text{SO}^4 & = & 98 \quad 14,00 \% \\
 \hline
 & & 700
 \end{array}$$

Schützenberger fand den Gehalt an Schwefelsäure bedeutend höher, nämlich 20,38 % und 21,13 % (berechnet aus den von Sch. gefundenen Gehalten an Schwefeltrioxyd: 16,64 % und 17,25 %) und berechnete daraus die Formel  $(\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{NO}^4)^2\text{H}^2\text{SO}^4 + 2(\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{NO}^4 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4)$ , welcher 19,63 %  $\text{H}^2\text{SO}^4$  (= 16,02 %  $\text{SO}^3$ ) entsprechen.

Wir haben ein derartiges saures Salz nicht erhalten; das 2—3mal umkrystallisirte Salz war stets völlig neutral, wie auch die zu diesem Zwecke in grösserer Anzahl ausgeführten Schwefelsäurebestimmungen zeigen, zu denen das Material vier gesonderten Darstellungen entstammt.

Chlorwasserstoffsäures Salz. Dasselbe wurde beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung als undeutlich krystallinisches, glänzend weisses Pulver erhalten. Der Wassergehalt des Salzes ist ein schwankender. Eine verhältnissmässig gut krystallisirte Probe desselben gab 18,19 %  $\text{H}^2\text{O}$ ; für 8 Mol. berechnen sich 18,34 %  $\text{H}^2\text{O}$ .

HCl-Best.

0,6055 g. des bei 125° im Wasserstoffstrome getrockneten Salzes gaben 0,2715 g. Silberchlorid, entsprechend 0,06905 g. Chlorwasserstoffsäure = 11,40 %.

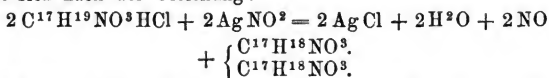
	berechnet	gefunden		berechnet
$\text{C}^{34}\text{H}^{36}\text{N}^2\text{O}^6 = 568$			$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{NO}^4 = 301$	
$2\text{HCl} = \frac{73}{641}$	11,39 %	11,40 %	$\text{HCl} = \frac{36,5}{337,5}$	10,81 %

Schützenberger fand 9,46 %, 10,60 % und 10,28 % HCl (berechnet aus den von Sch. angegebenen Werthen für Chlor von 9,20 %, 10,31 % und 10,00 %); derselbe beobachtete, dass beim Austrocknen des Salzes eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure sich verflüchtigte, ein Verhalten, welches wir bestätigen können. Es findet dieses jedoch nur beim Austrocknen unter Luftzutritt statt und lässt sich daher diese Fehlerquelle leicht beseitigen, indem man das Austrocknen in einer Kugelhöhre im Wasserstoffstrome ausführt. Es tritt dann bei 125° noch keine Zersetzung ein.

Die freie Base sowohl wie auch die beiden Salze stimmten im Aussehen und ganzen Verhalten vollständig überein mit dem durch Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morfin erhaltenen Oxydimorfin

und dessen Salzen und können die Resultate der angeführten Analysen wohl nicht darüber im Zweifel lassen, dass durch Erwärmen von Silbernitrit mit chlorwasserstoffsauem Morfin in wässriger Lösung und durch Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morfin in alkalischer Lösung ein und dieselbe Verbindung und zwar das Oxydimorfin  $C^{34}H^{36}N^2O^6 + 3H^2O$  entsteht, nicht aber wie Schützenberger angiebt, im ersteren Falle ein Oxymorfin von der Zusammensetzung  $C^{17}H^{19}NO^4$  sich bildet.

Die Entstehung des Oxydimorfin beim Erwärmen von Silbernitrit mit chlorwasserstoffsauem Morfin in wässriger Lösung erklärt sich nach der Gleichung:



Wie aus den oben citirten Angaben Schützenberger's ersichtlich, beobachtete derselbe das Entweichen von Stickoxyd während der Reaction; sollte aber durch Einwirkung gleicher Molecüle Silbernitrit und chlorwasserstoffsauem Morfin auf einander ein Oxymorfin von der Formel  $C^{17}H^{19}NO^4$  entstehen, so müsste nach der Gleichung:  $2C^{17}H^{19}NO^3HCl + 2AgNO^2 = 2AgCl + H^2O + N^2O + 2C^{17}H^{19}NO^4$  die Reduction der Salpetrigsäure bis zum Stickoxydul herabgehen. Eine so weitgehende Reduction der Salpetrigsäure unter den gegebenen Verhältnissen muss an und für sich als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, abgesehen davon, dass sich dann auch die Bildung des unzweifelhaft auftretenden Stickoxyds nicht würde erklären lassen. In welcher Weise sich Schützenberger die Bildung von Stickoxyd neben der Verbindung  $C^{17}H^{19}NO^4$  erklärt hat, ist aus der Abhandlung nicht ersichtlich, derselbe geht auf den Verlauf der Reaction nicht näher ein, sondern sagt nur: „Man sieht, dass ein Molecül Morfin einfach ein Atom Sauerstoff aufgenommen hat. Da Sch. besonders hervorhebt, dass nach beendeter Reaction nur Spuren unveränderten Morfins vorhanden sind, die grösste Menge desselben sich in Form der neuen Base neben dem Silberchlorid befindet, so ist ein Verlauf im Sinne der Gleichung:  $2C^{17}H^{19}NO^3 \cdot NOOH = C^{17}H^{19}NO^4 + C^{17}H^{19}NO^3 + 2NO + H^2O$ , nach welcher ein gleichzeitiges Auftreten von  $C^{17}H^{19}NO^4$  neben NO sich würde erklären lassen, ausgeschlossen.



Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das beschriebene Oxydimorfin überhaupt bei der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel auf Morfin in alkalischer Lösung als erstes Oxydationsproduct bildet; so haben wir dasselbe noch weiter dargestellt

I) durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Morfin bei Anwesenheit von Alkalicarbonat, und

II) durch längere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf eine ammoniakalische Morfin-Lösung.

I) Kaliumpermanganat lässt Flückiger (dessen: Pharmaceutische Chemie, pag. 375) benutzen zur Darstellung des Schützenberger'schen Oxymorfin's und zwar giebt derselbe folgende Vorschrift: „Die Auflösung von 3 g. Morfin in etwas überschüssiger Essigsäure, mit Wasser auf 150 CC verdünnt, wird mit Natriumbicarbonat übersättigt. Zu der klaren Flüssigkeit giebt man nach und nach 1 g. Kaliumpermanganat, gelöst in 100 C. C. Wasser. Der Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt und gewaschen, dann noch feucht mit Wasser übergossen, dem man etwas Aetznatron zusetzt. Das Filtrat giebt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von Oxymorfin'sulfat, welcher mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst wird, worauf es sich nach dem Erkalten krystallinisch absetzt.“

Da nun von uns nachgewiesen war, dass der von Schützenberger dargestellten Base nicht die Formel  $C^{17}H^{19}NO^4$ , sondern  $C^{34}H^{36}N^2O^6$  zukommt, so lag die Vermuthung nahe, dass auch nach der Vorschrift Flückiger's die letztere Verbindung entsteht. In der That erwies sich die genau nach dieser Vorschrift dargestellte Base als völlig identisch mit dem Oxydimorfin. (Die freie Base wurde auch hier durch Erwärmen der ammoniakalischen Lösung in krystallinischer, reiner Form abgeschieden. Die Analysen ergaben:

#### 1. Freie Base.

##### $H^2O$ -Best.

1,247 g. der lufttrockenen Base verloren beim Erhitzen auf  $140^\circ$  im Wasserstoffstrome 0,1075 g. Wasser = 8,62%.

$C^{34}H^{36}N^2O^6 = 568$	berechnet	gefunden
$3 H^2O = 54$	8,68 %	8,62 %
<hr/>		
622		

##### C-, H- und N-Best.

1. 0,273 g. der wasserfreien Base gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,721 g.  $CO_2$ , entspr. 0,1966 g. C = 72,03% und 0,1757 g.  $H^2O$ , entspr. 0,01952 g. H = 7,15%.

- 0,261 g. desgl. gaben 0,6843 g.  $\text{CO}_2$ , entspr. 0,18663 g. C = 71,50 % und 0,1608 g.  $\text{H}_2\text{O}$  entspr. 0,01787 g. H = 6,81 %.
- 0,259 g. desgl. gaben 0,6797 g.  $\text{CO}_2$ , entspr. 0,18537 g. C = 71,57 % und 0,1603 g.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,01781 g. H = 6,87 %.
- 0,3055 g. der wasserfreien Base gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 13,5 C.C. Stickstoff bei 17° C. und 756 mm. Barometerstand, entspr. 0,01558 g. H = 5,10 %.

	berechnet	gefunden			
		1.	2.	3.	4.
$\text{C}^{34} = 408 =$	71,84 %	72,03 %	71,50 %	71,57 %	—
$\text{H}^{36} = 36 =$	6,33 %	7,15 %	6,81 %	6,87 %	—
$\text{N}^2 = 28 =$	4,93 %	—	—	—	5,10 %
$\text{O}^6 = 96 =$	16,90 %	—	—	—	—
	<u>568</u>				
	100,00 %				

## 2. Schwefelsaures Salz.

 $\text{H}_2\text{O}$ -Best.

- 1,022 g. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° im Wasserstoffstrome 0,183 g.  $\text{H}_2\text{O}$  = 17,90 %.
- 1,501 g. desgl. verloren 0,2635 g.  $\text{H}_2\text{O}$  = 17,56 %.

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
$\text{C}^{34}\text{H}^{36}\text{N}^2\text{O}^6 \cdot \text{H}_2\text{SO}^4 = 666$			
$8 \text{H}_2\text{O} = 144$			
	<u>810</u>	17,78 %	17,90 %
		17,90 %	17,56 %

 $\text{H}_2\text{SO}^4$ -Best.

- 0,839 g. des entwässerten Salzes gaben 0,2915 g.  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 0,1226 g.  $\text{H}_2\text{SO}^4$  = 14,61 %.
- 1,2375 g. desgl. gaben 0,435 g.  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 0,18296 g.  $\text{H}_2\text{SO}^4$  = 14,78 %.

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
$\text{C}^{34}\text{H}^{36}\text{N}^2\text{O}^6 = 568$			
$\text{H}_2\text{SO}^4 = 98$			
	<u>666</u>	14,71 %	14,61 %
		14,61 %	14,78 %

## 3. Chlorwasserstoffsäures Salz.

Auch hier zeigte das chlorwasserstoffsäure Salz einen schwankenden Gehalt an Krystallwasser. Es wurden gefunden 15,73 %, 12,01 % und 17,40 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

HCl-Best.

- 0,552 des bei 125° im Wasserstoffstrome getrockneten Salzes gaben 0,244 g. Silberchlorid, entspr. 0,06206 g. HCl = 11,24 %.

	berechnet	gefunden
$\text{C}^{34}\text{H}^{36}\text{N}^2\text{O}^6 = 568$		
$2 \text{HCl} = 73$		
	<u>641</u>	11,39 %
		11,24 %

Die angeführten Analysen zeigen, dass auch bei Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Morfin nicht das Schützenberger'sche Oxymorfin  $C^{17}H^{19}NO^4$ , sondern Oxydimorfin  $C^{34}H^{36}N^2O^6 + 3H^2O$  entsteht.

## II. Einwirkung der Luft auf ammoniakalische Morfinlösung.

Beim längeren Stehen einer ammoniakalischen Morfinlösung an der Luft beobachteten wir die Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, welche sich wie das Oxydimorfin zu verhalten schien. Wir versuchten deshalb grössere Mengen derselben darzustellen, indem wir eine stark verdünnte Lösung von chlorwasserstoffsauerm Morfin (1 : 600) mit Ammonhydroxyd im Ueberschuss versetzten und in weiten flachen Krystallisirschalen längere Zeit an der Luft stehen liessen. Schon nach einigen Tagen begann die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, während die Flüssigkeit sich gleichzeitig gelblich färbte. Bei öfterem Nachfüllen von Ammonhydroxyd schien nach etwa 3 Wochen die Ausscheidung beendet zu sein. Der Niederschlag wurde nun abfiltrirt, in chlorwasserstoffsäurehaltendem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammonhydroxyd bis zum Verschwinden der entstandenen Fällung versetzt und dann anhaltend auf dem Wasserbade erwärmt. Die Base schied sich hierbei in kleinen, farblosen Krystallen ab, welche ganz das Aussehen und Verhalten des Oxydimorfins zeigten. (Es wurden ca. 60 % des angewandten Morfins an reiner Verbindung gewonnen).

Die Analysen ergaben:

### 1. Freie Base.

$H^2O$ -Best.

1,730 g. der lufttrockenen Base verloren beim Erhitzen auf  $140^\circ$  im Wasserstoffstrome 0,1535 g.  $H^2O = 8,87\%$ .

	berechnet	gefunden
$C^{34}H^{36}N^2O^6 = 568$		
$3H^2O = \underline{54}$	8,68 %	8,87 %
622		

C, H und N-Best.

- 0,282 g. der entwässerten Base gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,7435 g.  $CO^2$ , entspr. 0,20277 g. C = **71,90 %** und 0,172 g.  $H^2O$ , entspr. 0,0191 g. H = **6,77 %**.
- 0,272 g. desgl. gaben 0,714 g.  $CO^2$ , entspr. 0,1947 g. C = **71,59 %** und 0,170 g.  $H^2O$ , entspr. 0,01888 g. H = **6,94 %**.
- 0,2882 g. desgl. gaben 0,7555 g.  $CO^2$ , entspr. 0,206 g. C = **71,50 %** und 0,174 g.  $H^2O$ , entspr. 0,0193 g. H = **6,71 %**.

4. 0,3427 g. der entwässerten Base gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 14,5 C.C. Stickstoff bei 12°C. und 756 mm. Barometerstand, entspr. 0,01712 g. N = 4,99%.

berechnet		gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C <sup>34</sup>	408 = 71,84 %	71,90 %	71,59 %	71,50 %	—
H <sup>36</sup>	36 = 6,33 -	6,77 -	6,94 -	6,71 -	—
N <sup>2</sup>	28 = 4,93 -	—	—	—	4,99
O <sup>6</sup>	96 = 16,90 -	—	—	—	—
<hr/>					
	568 100,00 %				

## 2. Schwefelsaures Salz.

H<sup>2</sup>O - Best.

1. 1,3745 g. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° im Wasserstoffstrome 0,2435 g. H<sup>2</sup>O = 17,72%.
2. 1,3035 g. desgl. verloren 0,234 g. H<sup>2</sup>O = 17,96%.

berechnet		gefunden	
		1.	2.
C <sup>34</sup> H <sup>36</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	= 666		
8H <sup>2</sup> O	= 144	17,78 %	17,72 %
<hr/>			
	810		17,96 %.

H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> - Best.

1. 1,1295 g. des entwässerten Salzes gaben 0,398 g. BaSO<sup>4</sup>, entspr. 0,1674 g. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 14,82%.
2. 1,0695 g. desgl. gaben 0,3664 g. BaSO<sup>4</sup>, entspr. 0,1541 g. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 14,41%.

berechnet		gefunden	
		1.	2.
C <sup>34</sup> H <sup>36</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	= 568		
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	= 98	14,71 %	14,82 %
<hr/>			
	666		14,41 %.

## 3. Chlorwasserstoffsäures Salz.

Der Wassergehalt dieses Salzes wurde zu 13,63 % und 17,50 % gefunden; auch hier gelang es nicht ein Salz mit constantem Wassergehalt zu erzielen.

HCl - Best.

- 0,680 g. des bei 125° im Wasserstoffstrome getrockneten Salzes gaben 0,301 g. Silberchlorid, entspr. 0,0766 g. HCl = 11,26%.

berechnet		gefunden	
C <sup>34</sup> H <sup>36</sup> N <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	= 568		
2HCl	= 73	11,39 %	11,26 %.
<hr/>			
	641		

Die erhaltenen analytischen Werthe bestätigen, dass auch durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Morfin

in ammoniakalischer Lösung Oxydimorfin sich bildet. Ein auf diese Weise entstandenes Oxydimorfin scheint schon Pelletier beobachtet zu haben. Pelletier beschreibt (Annal. d. Chem. und Pharm. 16, p. 50) eine Base, welche er aus rohem, durch Ammonhydroxyd aus Opiumauszügen abgeschiedenen Morfin isolirte und Pseudomorfin nannte. Die von Pelletier angegebenen analytischen Zahlen ( $C = 53,41\%$ ,  $H = 5,81\%$ ,  $N = 4,56\%$ ,  $O = 35,19\%$ ) entsprechen allerdings der Zusammensetzung des Oxydimorfins nicht, trotzdem machen einige Angaben, welche derselbe über die Eigenschaften dieser Base und ihr Verhalten gegen Reagentien giebt, es sehr wahrscheinlich, dass Pelletier Oxydimorfin, entstanden durch Oxydation des Morfins in den ammoniakalischen Flüssigkeiten, in nicht reinem Zustande unter Händen gehabt hat.

Es ist schon früher erwähnt, dass für die beschriebene, durch Einwirkung verschiedener milder Oxydationsmittel auf das Morfin entstehende Base der Name Oxydimorfin gewählt wurde und für dieselbe die Formel  $C^{34}H^{36}N^2O^6$  angenommen werden musste, weil dieselbe durch Anlagerung von Methyljodid eine Ammoniumbase liefert, die mit Leichtigkeit basische Salze giebt, die also unzweifelhaft zwei N-Atome, demnach zwei Morfin-Reste enthält.

Diese Methyljodid-Verbindung auf directem Wege darzustellen, wollte mir anfangs nicht glücken. Selbst bei mehrtägigem Erhitzen der Base mit Methyljodid und absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren fand nicht die geringste Einwirkung statt, ein Verhalten, welches sich wohl durch die Unlöslichkeit der Base in Alkohol erklärt. Ich habe daher diese Methyljodid-Verbindung zunächst auf indirectem Wege dargestellt, indem ich Methyilmorfinjodid in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid oxydirte. Später gelang mir dann auch eine directe Anlagerung, indem ich nicht die Base in fester Form, sondern eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung derselben mit Methyljodid erhitzte.

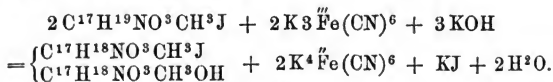
#### A. Darstellung des Methyloxydimorfinjodids durch Anlagerung von Methyljodid an Oxydimorfin.

Chlorwasserstoffsaurer Oxydimorfin wurde in einer möglichst geringen Menge heissen Wassers aufgelöst, die Lösung mit der etwa 10fachen Menge absoluten Alkohols und dann mit soviel conc. Ammonhydroxyd versetzt, dass eine klare Lösung entstand. Diese

wurde in böhmischen Röhren mit Methyljodid im Ueberschuss (dem 3—4fachen der berechneten Menge) gemischt, die Röhren zugeschmolzen und dann einige Stunden im Luftbade auf 100 bis 110° erhitzt. Nachdem sodann die Röhren auf ca. 40° erkaltet, wurden dieselben geöffnet, das abgeschiedene basische Methoxydimorfinjodid auf einem Filter gesammelt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. (Lässt man die Röhren völlig erkalten, so krystallisiren auch Methylaminjodide aus, die sich dann nur schwierig durch wiederholtes Umkrystallisiren entfernen lassen.) Das basische Jodid wurde darauf aus siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammonhydroxyd umkrystallisirt.

B. Darstellung des Methoxydimorfinjodids durch Oxydation des Methylmorfinjodids.

Methylmorfinjodid wird in alkalischer Lösung mit derselben Leichtigkeit durch Kaliumferricyanid oxydirt, wie das Morfin selbst und zwar erfolgt die Reaction nach der Gleichung:



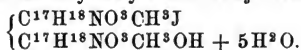
Wie bei der Oxydation des Morfins ist auch hier ein Ueberschuss von Kaliumhydroxyd zu vermeiden und der Zutritt der Luft während der Oxydation möglichst auszuschliessen. Es erwies sich als zweckmässig, der Lösung des Methylmorfinjodids auf 2 Mol. desselben ( $2 \times 445$ ) ein Molecül Kaliumhydroxyd (56,2) zuzufügen und dann eine Lösung von 2 Mol. Kaliumferricyanid ( $2 \times 329,6$ ) und 2 Mol. Kaliumhydroxyd ( $2 \times 56,2$ ) zufließen zu lassen. Es wurde demnach folgendermaassen verfahren:

18 g. Methylmorfinjodid wurden in etwa 250 C.C. Wasser unter Erwärmen gelöst, der Lösung 1,12 g. Kaliumhydroxyd zugefügt und unter Einleiten eines kräftigen Stromes Kohlenstoffdioxyd eine erkaltete Lösung von 12,2 g. Kaliumferricyanid und 2,25 g. Kaliumhydroxyd in 50 C.C. Wasser langsam zutropfeln gelassen. Da der Löslichkeit des Oxydationsproductes wegen in möglichst concentrirter Flüssigkeit operirt werden musste, so wurde die Lösung des in kaltem Wasser schwerlöslichen Methylmorfinjodids warm angewandt, nach dem Zufließen eines Theils des Oxydationsmittels dann aber durch Einstellen in eine Kältemischung für möglichste Abkühlung gesorgt.

Der entstandene Niederschlag wurde unter Druck abfiltrirt, einigemale mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert und einige Minuten gekocht, wobei sich etwas Berlinerblau abschied. Dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat ein wenig eingedampft und dann mit Ammonhydroxyd im Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten schied sich das basische Methyloxydimorfinjodid in schwach gefärbten Krystallblättchen ab, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und farblos erhalten wurden. Die erhaltene Menge des reinen Salzes betrug gegen 10 g. Eine Reinigung der rohen Verbindung durch directes Umkrystallisiren aus Wasser, ohne vorheriges Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erwies sich als unbrauchbar, da hierdurch keine vollständige Trennung von den anhaftenden Ferrocyanverbindungen erreicht werden konnte.

Während der Oxydation färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll violett, die Färbung ist aber wenig beständig und geht beim Erhitzen der Lauge zum Sieden sehr bald in ein schmutziges Braun über. Eine färbende Substanz durch Aether, Chloroform etc. auszuschütteln, gelang nicht. Ebensowenig vermochte ich die in der Lauge verbliebenen Reste der oxydirten Base von dem Kaliumferrocyanid und dem Kaliumjodid zu trennen.

Basisches Methyloxydimorfinjodid.



Das basische Methyloxydimorfinjodid bildet farblose kleine Täfelchen. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem Wasser löslich; die Lösung reagirt deutlich alkalisch. In starkem Alkohol ist dasselbe fast unlöslich.

Zu den mit \*) bezeichneten Analysen war das Material durch Anlagerung von Methyljodid an Oxydimorfin, zu den anderen durch Oxydation des Methylmorfinjodids dargestellt.)

H<sup>2</sup>O - Best.

1. 1,2262 g. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrome 0,1376 g. H<sup>2</sup>O = 11,22%.

2. \*) 1,0641 g. desgl. verloren 0,1211 g. H<sup>2</sup>O = 11,38%.

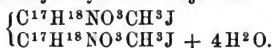
$\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{J}$	berechnet	gefunden	
$\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{OH} = 742$		1.	2.
$5\text{H}^2\text{O} = 90$	10,82 %	11,22 %	11,38 %.
<u>832</u>			

## C, H und J-Best.

1. 0,3093 g. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,6399 g. CO<sub>2</sub>, entspr. 0,17997 g. C = 58,18% und 0,1896 g. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,02106 g. H = 6,81%.
2. 0,3268 g. desgl. gaben 0,6975 g. CO<sub>2</sub>, entspr. 0,19022 g. C = 58,20% und 0,1968 g. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,02181 g. H = 6,67%.
3. 0,4125 g. des wasserfreien Salzes gaben 0,1323 g. Silberjodid, entspr. 0,07149 g. Jod = 17,33%.
4. \*) 0,943 g. desgl. gaben 0,292 g. AgJ, entspr. 0,1578 g. J = 16,73%.

	berechnet	gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C <sup>36</sup> = 432 = 58,22 %	58,18 %	58,20 %	—	—	—
H <sup>43</sup> = 43 = 5,79 -	6,81 -	6,67 -	—	—	—
N <sup>2</sup> = 28 = 3,77 -	—	—	—	—	—
J <sup>1</sup> = 127 = 17,13 -	—	—	17,33 %	16,73 %	—
O <sup>7</sup> = 112 = 15,09 -	—	—	—	—	—
	<hr/> 742 100,00 %				

## Neutrales Methyloxydimorfinjodid.



Das neutrale Jodid wurde aus dem basischen Salz erhalten durch Auflösen in siedendem Wasser unter Zusatz von Jodwasserstoffsäure im geringen Ueberschuss. Beim Erkalten der Lösung schied es sich mit 4 Mol. Krystallwasser ab in schwach gelblich gefärbten kleinen vierseitigen Säulen, deren Endkanten abgestumpft sind. Dieselben sind in heissem Wasser leicht, schwer in kaltem Wasser löslich und verlieren einen Theil ihres Krystallwassers schon bei sehr gelinder Wärme und auch sehr rasch beim Liegen über conc. Schwefelsäure; sie müssen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet werden.

Dies neutrale Jodid wurde auch erhalten, indem das basische Jodid mit Jodmethyl und absolutem Alkohol in böhmische Glasröhren eingeschlossen einige Stunden auf 125° erhitzt wurde. (Dieser Versuch wurde ausgeführt, als die Constitution des basischen Methyloxydimorfinjodids noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen war und es sollte dadurch festgestellt werden, ob wirklich das basische Jodid einer Diammoniumbase vorlag, beide Stickstoff-Atome der Verbindung also fünfwerthig belastet waren, da im anderen Falle Anlagerung von Methyljodid erfolgen musste). Nach dem Erkalten des Röhreninhaltes wurde das abgeschiedene, schwarz



krystallinische Pulver abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle glichen vollständig denen des neutralen Jodids und zeigte die weitere Untersuchung, dass dieses wirklich vorliege, die Reaction also nach der Gleichung



verlaufen war.

(Das Material zu den mit \*) bezeichneten Analysen war in dieser Weise aus dem durch Oxydation des Methylmorphinjodids entstandenen basischen Jodids dargestellt; zu den mit •) bezeichneten Analysen war dasselbe durch Anlagerung von Jodmethyl an Oxydimorfin und Lösen des erhaltenen basischen Jodids in Jodwasserstoffsäure gewonnen.)

Die Analysen ergaben:

#### H<sup>2</sup>O-Best.

1. \*) 1,4048 g. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 125° im Wasserstoffstrome 0,1045 g. H<sup>2</sup>O = **7,44** %.
2. 0,984 g. desgl. verloren 0,0818 g. H<sup>2</sup>O = **8,31** %.
3. •) 0,4948 g. desgl. verloren 0,0368 g. H<sup>2</sup>O = **7,44** %.

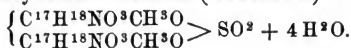
$\begin{Bmatrix} \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{J} \\ \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{J} \end{Bmatrix}$	berechnet	gefunden			
$\begin{Bmatrix} \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{J} \\ \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{J} \end{Bmatrix} = 852$		1.	2.	3.	
$4 \text{ H}^2\text{O} = 72$	7,79 %	7,44 %	8,31 %	7,44 %	
<u>924</u>					

#### C, H und J-Best.

1. \*) 0,3637 g. des entwässerten Salzes gaben bei Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,6741 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,18385 g. C = **50,55** % und 0,1888 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,02097 g. H = **5,76** %.
2. \*) 0,3524 der entwässerten Verbindung gaben 0,1917 g. Silberjodid, entspr. 0,1036 g. Jod = **29,39** %.
3. 0,465 g. desgl. gaben 0,2525 g. AgJ, entspr. 0,13646 g. J = **29,34** %.
4. 0,4253 g. desgl. gaben 0,2308 g. AgJ, entspr. 0,12742 g. J = **29,32** %.
5. •) 0,458 g. desgl. gaben 0,249 g. AgJ, entspr. 0,1341 g. J = **29,28** %.

	berechnet	gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C <sup>36</sup> = 432 = 50,70 %	50,55 %	—	—	—	—	—
H <sup>42</sup> = 42 = 4,95 -	5,76 -	—	—	—	—	—
N <sup>3</sup> = 28 = 3,28 -	—	—	—	—	—	—
J <sup>2</sup> = 254 = 29,81 -	—	29,39 %	29,34 %	29,32 %	29,28 %	—
O <sup>6</sup> = 96 = 11,26 -	—	—	—	—	—	—
<u>852</u>	100,00 %					

## Methyloxydimorfinsulfat (Neutrales).



Das neutrale Sulfat wurde erhalten, indem eine siedende Lösung des basischen Jodids mit Schwefelsäure schwach angesäuert und dann mit einer siedenden Lösung von Silbersulfat versetzt wurde, so lange noch Ausscheidung von Silberjodid erfolgte. Nachdem letzteres abfiltrirt, wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, um den geringen Silber-Ueberschuss auszufällen, nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs das Silbersulfid abfiltrirt und das Filtrat concentrirt. Nach dem Erkalten schied sich das neutrale Methyloxydimorfinsulfat mit 4 Mol. Krystallwasser in gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen ab, die in heissem Wasser leicht, etwas schwieriger in kaltem Wasser löslich sind.

 $\text{H}^2\text{O}$ -Best.

0,3682 g. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf  $100^\circ$  im Wasserstoffstrome 0,0346 g.  $\text{H}^2\text{O} = 9,39\%$ .

	berechnet	gefunden
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{O} \\ \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{O} \end{array} \right\} > \text{SO}^2 = 694$		
$4\text{H}^2\text{O} = 72$	9,40 %	9,39 %
<hr/> 766		

 $\text{H}^2\text{SO}^4$ -Best.

0,3336 g. der entwässerten Verbindung gaben 0,112 g.  $\text{BaSO}^4$ , entspr. 0,0471 g.

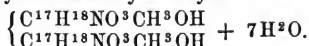
$\text{H}^2\text{SO}^4 = 14,12\%$ .

	berechnet	gefunden
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{O} \\ \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{O} \end{array} \right\} > \text{SO}^2 = 694$		
$1\text{H}^2\text{SO}^4 (= 98)$	14,12 %	14,12 %

Wird die heisse concentrirte Lösung des neutralen Sulfats mit Ammonhydroxyd im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich beim Erkalten basisches Salz in farblosen, glänzenden Schuppen ab. Dasselbe scheint ein Gemenge von einfach-basischem Sulfat mit überbasischem Sulfat zu sein. Das einfach-basische Salz

$\left( \begin{array}{l} \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3 \\ \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3 \end{array} \right)^2 \text{CH}^3\text{OHCH}^3\text{O} > \text{SO}^2$  verlangt 7,39 % Schwefelsäure ( $\text{H}^2\text{SO}^4$ ), gefunden wurden 6,53 % und 6,35 %.

## Methyloxydimorfinhydroxyd.



Die freie Base aus dem Jodid auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd abzuscheiden gelingt nicht, da das Silberoxyd oxydirend auf dasselbe einwirkte. Wohl

aber kann man von dem Sulfat durch Einwirkung von Baryumhydroxyd zur freien Base gelangen.

Das Sulfat wurde in wenig Wasser gelöst, eine concentrirte Lösung von reinem Baryumhydroxyd im geringen Ueberschuss hinzugefügt und dann Kohlenstoffdioxyd eingeleitet, um das überschüssige Baryumhydroxyd in Carbonat überzuführen. Es wurde dann anhaltend gekocht, um etwa entstandenes saures Baryumcarbonat zu zersetzen, der Niederschlag von Baryumsulfat und Baryumcarbonat abfiltrirt, das durch kleine Mengen von Zersetzungsproducten schwach gefärbte Filtrat auf einen geringen Rest verdunstet und dieser noch heiss mit siedendem Alkohol versetzt, so lange noch eine Ausscheidung erfolgte. Es blieb hierbei ein grosser Theil der färbenden Substanzen in der alkoholischen Flüssigkeit, während die Base sich als schweres, undeutlich krystallinisches Pulver abschied. Durch Auflösen in etwas heissem Wasser und nochmaliges Ausfällen mit starkem Alkohol wurde dieselbe gereinigt. Dieselbe ist in Wasser mit stark alkalischer Reaction sehr leicht löslich, unlöslich in starkem Weingeist.

#### H<sup>2</sup>O - Best.

- 1,2165 g. der lufttrockenen Base verloren beim Erhitzen auf 120° im Wasserstoffstrom 0,1980 g. H<sup>2</sup>O = 16,28 %.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{OH} \\ \text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{NO}^3\text{CH}^3\text{OH} \end{array} \right.$	= 632	berechnet	gefunden
$7\text{H}^2\text{O}$	= 126	16,62 %	16,28 %
	758		

#### C-, H- und N-Best.

- 0,3055 g. der entwässerten Base gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,763 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,2081 g. C = 68,12 % und 0,198 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,022 g. H = 7,20 %.
- 0,2893 g. desgl. gaben 0,729 g. CO<sup>2</sup>, entspr. 0,1988 g. C = 68,72 % und 0,1865 g. H<sup>2</sup>O, entspr. 0,02072 g. H = 7,16 %.
- 0,343 g. der entwässerten Base gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 13,3 C. C. Stickstoff bei 11° C. und 750 mm. Barometerstand, entspr. 0,015647 g. N = 4,56 %.

	berechnet	3.	2.	1.
C <sup>36</sup> = 432 =	68,35 %	68,12 %	68,72 %	—
H <sup>44</sup> = 44 =	6,96 -	7,20 -	7,16 -	—
N <sup>2</sup> = 28 =	4,44 -	—	—	4,56 %
O <sup>8</sup> = 128 =	20,25 -	—	—	—
	632 100,00			

Die Resultate, welche die vorstehende Untersuchung der Methyljodid-Verbindung ergab, berechtigen wohl unzweifelhaft zu der Annahme, dass die durch milde Oxydation des Morfins entstehende Base zwei Morfin-Moleküle enthält, dass dieselbe also sich bildet, indem aus zwei Morfin-Molekülen je ein Wasserstoff-Atom wegoxydirt wird und die beiden Reste sich vereinigen. In welcher Weise nun der Austritt von Wasserstoff erfolgt, ob derselbe aus Kohlenwasserstoffgruppen oder aus Hydroxylgruppen austritt, habe ich bislang nicht feststellen können. Ich hoffte dieses dadurch zu entscheiden, dass ich Benzoylchlorid einerseits auf Morfin, andererseits auf Oxydimorfin einwirken liess. Während nun ersteres mit Leichtigkeit benzoylirt werden kann, (Art. II.), ist es mir bislang nicht gelungen, in das Oxydimorfin Benzoylgruppen einzuführen. Bei Temperaturen bis zu  $100^{\circ}$  erfolgte gar keine Einwirkung, wurde höhere Temperatur (bis zu  $125^{\circ}$ ) angewandt, so entstanden Zersetzungsproducte, aus welchen kein einheitlicher Körper abgeschieden werden konnte.

## II. Ueber die Einwirkung des Benzoylchlorides auf Morfin.

Benzoylverbindungen des Morfins wurden von Bickett und Wright (Journ. of the Chimie soc. 28. 1. p. 23) dargestellt. Dieselben erhielten durch Erhitzen von entwässertem Morfin mit Benzoesäure ein Monobenzoylmorfin  $C^{17}H^{18}NO^3COC^6H^5$ , durch Erhitzen mit Benzoesäure-Anhydrid ein Dibenzoylmorfin  $C^{17}H^{17}NO^3(COC^6H^5)^2$ . (Wright, der die Formel des Morfins verdoppelt, bezeichnet dieselben als Dibenzoylmorfin  $C^{34}H^{36}N^2O^6(COC^6H^5)^2$  und Tetra-benzoylmorfin  $C^{34}H^{34}N^2O^6(COC^6H^5)^4$ ).

Beide Verbindungen vereinigten sich mit Säuren zu Salzen, besaßen also noch ausgeprägt basische Eigenschaften. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morfin erhielt ich dagegen ein tribenzoylirtes Morfin, welches sich nicht mit Säuren zu Salzen vereinigt, in welchem also die basischen Eigenschaften durch die grosse Anhäufung von sauren Gruppen ganz aufgehoben sind.

Tribenzoylmorfin.  $C^{17}H^{16}NO^3(COC^6H^5)^3$ . Schmp.  $186^{\circ}$ .

Entwässertes Morfin wurde mit dem doppelten Gewicht Benzoylchlorid in Röhren von böhmischem Glas eingeschlossen und einige Stunden auf  $110^{\circ}$  im Luftbade erhitzt. Nach dem Erkalten

wurde die schwach gelbliche, durchscheinende, zähe Masse mit heissem Wasser aus den Röhren herausgespült, mit viel Wasser übergossen, Ammonhydroxyd in geringem Ueberschuss zugefügt und so lange auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis der Geruch nach Benzylchlorid verschwunden war. Das in Form einer grauen krümeligen Masse abgeschiedene Tribenzoylmorfin wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und dann in starkem Alkohol bei Siedhitze gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirte die Verbindung langsam (in 1—2 Tagen) in grossen Krystallen aus, die meistens schon völlig farblos waren und constanten Schmelzpunkt zeigten, anderenfalls durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol völlig rein erhalten wurden. In den Mutterlaugen bleiben nur geringe Mengen der Verbindung zurück, die durch Abdestilliren der grössten Menge des Alkohols und längeres Stehenlassen des Rückstandes gewonnen werden können.

Beim Erhitzen des Morfins mit Benzoylchlorid darf die Temperatur von  $110^{\circ}$  nicht bedeutend überschritten werden, da sonst Zersetzung erfolgt. Man erhält dann mit heissem Wasser eine gelatinirende, grünliche Masse, aus welcher sich keine einheitliche Verbindung abscheiden lässt.

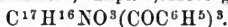
Das Tribenzoylmorfin bildet grosse, farblose, säulenförmige Krystalle, die bei  $186^{\circ}$  unzersetzt schmelzen. Dasselbe ist in Wasser ganz unlöslich, schwerlöslich in kaltem Alkohol und erfordert auch von siedendem Alkohol ziemlich erhebliche Mengen zur völligen Lösung. In verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist es löslich, scheidet sich beim Erkalten der Lösung jedoch in amorpher Form wieder ab, giebt also keine beständige Salze. Auch mit conc. Chlorwasserstoffsäure konnte kein Salz dargestellt werden. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Wärme oxydirend auf dasselbe ein und verwandelt es in eine zähe, harzige Masse.

Das Tribenzoylmorfin verbrennt mit Kupferoxyd nur äusserst schwierig, die Bestimmung seines C- und H-Gehaltes wird deshalb besser mit Bleichromat ausgeführt.

C-, H- und N-Best.

1. 0,2605 g. der bei  $150^{\circ}$  getrockneten Verbindung gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,7268 g.  $\text{CO}_2$ , entspr. 0,19822 g. C = **76,09%** und 0,137 g.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,01522 g. H = **5,84%**.
2. 0,398 g. desgl. gaben 1,1108 g.  $\text{CO}_2$  entspr. 0,30295 g. C = **76,12%** und 0,206 g.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,02288 g. H = **5,75%**.

3. 0,2936 g. desgl. gaben 0,821 g.  $\text{CO}_2$ , entspr. 0,22391 g. C = **76,26%** und 0,154 g.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,01711 g. H = **5,85%**.
4. 0,5357 g. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 13,4 C. C. Stickstoff bei 16° C. und 754 mm. Barometerstand, entspr. 0,015498 g. N = **2,89%**.
5. 0,4571 g. desgl. gaben 11,0 C. C. Stickstoff bei 22° C. und 753 mm. Barometerhöhe, entspr. 0,012343 g. N = **2,70%**.



	berechnet	gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
$\text{C}^{38} = 456 =$	76,38 %	76,09 %	76,12 %	76,26 %	—	—
$\text{H}^{31} = 31 =$	5,19 -	5,89 -	5,75 -	5,83 -	—	—
$\text{N}^1 = 14 =$	2,35 -	—	—	—	2,89 %	2,70 %
$\text{O}^6 = 96 =$	16,08 -	—	—	—	—	—
	597	100,00 %				

Bei der Einwirkung des Benzoylchlorides auf das Morfin sind demnach drei Benzoylgruppen in das letztere eingetreten. Da nun das Morfin unzweifelhaft eine Nitrilbase ist (conf. Art. III), am Stickstoff-Atome desselben also keine vertretbare Wasserstoff-Atome mehr haften, so können die Benzoylgruppen nur für Wasserstoff-Atome in Hydroxylgruppen eingetreten sein. Es ist deshalb anzunehmen, dass sämtliche drei Sauerstoff-Atome des Morfins als Hydroxylgruppen vorhanden sind, nicht aber, wie Wright (l. c.) aus der Bildung des Dibenzoylmorfins schloss, nur zwei als Hydroxylgruppen, das dritte aber in anderer Bindungsform.

### III. Ueber Methylnormorphinhydroxyd.



Hold stellte zuerst (Annalen d. Chem. und Pharm. B. 88, p. 336) Methylnormorphinjodid und Aethylnormorphinjodid durch Erhitzen von Morfin mit Methyljodid bzw. Aethyljodid unter Zusatz von absolutem Alkohol in geschlossenen Röhren dar.

Diese Verbindungen wurden in wässriger Lösung durch Kaliumhydroxyd nicht zerlegt, erschienen also nicht als jodwasserstoffsäure Salze von Ammoniakbasen, sondern als Jodid von Ammoniumbasen. How versuchte deshalb dieselben in bekannter Weise durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in die Hydroxylverbindungen, d. h. die Ammoniumbasen überzuführen und erhielt hierbei dunkel gefärbte, stark alkalisch reagierende Lösungen, welche beim Verdunsten eine dunkelbraune, spröde, amorphe Masse hinterliessen,

aus denen sich aber krystallisirte, zur Analyse geeignete Verbindungen nicht abscheiden liessen.

Nach den Untersuchungen von How erschien das Morfin demnach als Nitrilbase, es fehlte aber, da es demselben nicht gelungen war, die freien Ammoniumbasen im reinen Zustande abzuscheiden, an dem directen Beweise. Die Constitution des Morfins in dieser Richtung musste jedoch unzweifelhaft feststehen, wenn die bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Morfin (vorsteh. Art. II.) erhaltenen Resultate Werth haben sollten und habe ich deshalb in Gemeinschaft mit Herrn R. Broockmann (R. Broockmann, Dissertation. Göttingen, 1880) diese Versuche mit dem Methylmorfinjodid wiederholt. Es zeigte sich hierbei, dass stets Ausscheidung von reducirtem Silber erfolgte, dass demnach das Silberoxyd bei Anwesenheit der starken Base oxydirend wirkt und die von How untersuchte amorphe Masse neben dem Methylmorfinhydroxyd auch Oxydationsproducte desselben enthielt.

Die Einwirkung von Silberoxyd konnte daher nicht zur Abscheidung der Base in reinem Zustande verwendet werden. Der Versuch, die Umsetzung mit frischgefälltem Quecksilberoxyd zu bewirken, führte ebenfalls zu keinem Resultate, da auch dieses unter Abscheidung von Quecksilber oxydirend wirkte. Nachdem sodann Erhitzen mit Bleihydroxyd und Wasser in zugeschmolzenen Röhren erfolglos versucht war (bei niederen Temperaturen bis 150° trat nur theilweise Umsetzung, bei höheren Temperaturen vollständige Zersetzung ein), gelang es schliesslich, aus dem Methylmorfinsulfat durch Umsetzung mit Baryumhydroxyd die freie Base zu gewinnen.

Zur Darstellung des Sulfates wurde das Methylmorfinjodid in wenig heissem Wasser gelöst, einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und dann eine siedende Lösung von Silbersulfat im geringen Ueberschuss zufließen gelassen. Das abgeschiedene Silberjodid wurde durch Filtration beseitigt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, um das überschüssige Silber als Sulfid auszufällen, dieses abfiltrirt und das Filtrat stark concentrirt. Aus der so erhaltenen Lösung von Methylmorfinsulfat schieden sich auch beim längeren Stehenlassen über Schwefelsäure keine Krystalle ab; es wurde deshalb auf eine Isolirung des Sulfates verzichtet und die conc. Lösung direct in der Kälte mit Baryumhydroxyd im geringen Ueberschuss versetzt. Es wurde dann zunächst in die

kalte Flüssigkeit Kohlenstoffdioxyd geleitet, um das vorhandene Baryumhydroxyd in Carbonat überzuführen, hierauf zur Zersetzung etwa entstandenen sauren Baryumcarbonates gekocht, bis das Entweichen von Kohlenstoffdioxyd aufhörte und nun der Niederschlag von Baryumsulfat und Baryumcarbonat abfiltrirt. Die erhaltene, schwachgefärbte Lösung der Base wurde bis fast zum Syrup eingedampft und der Rest mit der etwa 10fachen Menge absoluten Alkohols versetzt. (Es ist wesentlich, dass das Verdunsten rasch ausgeführt und die Flüssigkeit hierbei dem Einfluss der Luft möglichst wenig ausgesetzt wird, da sich sonst sehr wenig dunkelgefärbte Zersetzungsproducte bilden. Es wurde deshalb das Eindampfen in langhalsigen Glaskölbchen auf freiem Feuer ausgeführt.) Die alkoholische Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit reinem wasserfreiem Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann der Ruhe überlassen, worauf sich kleine Mengen einer dunkelgefärbten, harzartigen Masse abschieden, während die Färbung der Flüssigkeit bedeutend heller wurde. Das ausgeschiedene wurde durch Abgiessen bezw. Filtration entfernt und das vorsichtige Versetzen mit Aether wiederholt, bis sich nur noch unbedeutende Spuren der dunklen Substanz abschieden und die Flüssigkeit nur noch ganz schwach röthlich-gelb gefärbt erschien. Es wurde nun Aether bis zur starken Trübung hinzugefügt, worauf beim ruhigen Stehen das Methilmorfinhydroxyd in langen, zarten Nadeln auskrystallisirte. Die Krystalle wurden gesammelt, mit Aether wiederholt abgespült und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das Methilmorfinhydroxyd bildet farblose oder schwach fleischfarbig oder gelblich gefärbte zarte Nadeln; nur in einem Falle wurden derbere Krystalle erhalten, die jedoch zu undeutlich ausgebildet waren, um eine Krystallform erkennen zu lassen. Die Base verliert in trockener Luft einen beträchtlichen Theil ihres Krystallwassers; im feuchten Zustande, ebenso in wässriger Lösung zersetzt sich dieselbe an der Luft unter Bildung dunkel gefärbter, nicht krystallisationsfähiger Producte. Es ist deshalb, um eine Zersetzung beim Trocknen zu verhüten, ein Abwaschen der Krystalle mit Aether durchaus erforderlich.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

H<sup>2</sup>O - Best.

1. 0,3433 g. der lufttrockenen Base verloren beim Erhitzen auf 60° im Wasserstoffstrome 0,0777 g. H<sup>2</sup>O = 22,31 %.



2. 1,246 g. desgl. verloren 0,2715 g.  $H^2O = 21,80\%$ .

	berechnet	gefunden	
$C^{17}H^{19}NO^3CH^3OH = 317$		1.	2.
$5 H^2O = 90$	22,11 %	22,31 %	21,80 %
<u>407</u>			

C-, H- und N-Best.

- 0,2673 g. der bei 60° getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer 0,6725 g.  $CO^2$ , entspr. 0,18341 g. C = 68,61% und 0,189 g.  $H^2O$ , entspr. 0,021 g. H = 7,82%.
- 0,2468 desgl. gaben 0,6135 g.  $CO^2$ , entspr. 0,16732 g. C = 67,79% und 0,1735 g.  $H^2O$ , entspr. 0,01927 g. H = 7,80%.
- 0,2685 desgl. gaben 0,6655 g.  $CO^2$ , entspr. 0,1815 g. C = 67,60% und 0,1858 g.  $H^2O$ , entspr. 0,02064 g. H = 7,68%.
- 0,400 g. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 15 C. C. Stickstoff bei 2° C. und 763 mm. Barometerstand, entspr. 0,01865 g. N = 4,66%.

	berechnet	gefunden			
		1.	2.	3.	4.
$C^{18} = 216 = 68,14\%$	68,61 %	67,79 %	67,60 %	—	—
$H^{23} = 23 = 7,26 -$	7,82 -	7,80 -	7,68 -	—	—
$N^1 = 14 = 4,41 -$	—	—	—	—	4,66 %
$O^4 = 64 = 20,19 -$	—	—	—	—	—
<u>317</u>	<u>100,00 %</u>				

Die etwas starke Differenz im Kohlenstoffgehalte bei der Analyse 1 und 3 machte es wahrscheinlich, dass die zur Analyse 1 verwendete Substanz, bei deren Austrocknung die Temperatur nicht ganz genau auf 60° gehalten war, geringe Zersetzung erlitten hatte. Es wurde deshalb die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung mit nichtentwässerter Verbindung wiederholt und hierbei folgende Resultate erhalten:

C- und H-Best. der nicht entwässerten Base.

- 0,3183 g. der lufttrockenen Verbindung gaben mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer verbrannt: 0,620 g.  $CO^2$ , entspr. 0,169 g. C = 53,13% und 0,236 g.  $H^2O$ , entspr. 0,0262 g. H = 8,23%.

- 0,322 g. desgl. gaben 0,6285 g.  $CO^2$ , entspr. 0,1714 g. C = 53,23% und 0,240 g.  $H^2O$ , entspr. 0,02666 g. H = 8,08%.

	berechnet	gefunden	
		1.	2.
$C^{18} = 216 = 53,07\%$	53,13 %	53,23 %	
$H^{33} = 33 = 8,11 -$	8,23 -	8,08 -	
$N^1 = 14 = 3,44 -$	—	—	
$O^9 = 144 = 35,38 -$	—	—	
<u>407</u>	<u>100,00 %</u>		

Die Temperatur von 60° darf beim Austrocknen des Methylmorfinhydroxyd nicht überschritten werden, da sonst theilweise Zersetzung stattfindet. Die Hydroxylverbindung scheint zunächst in das Oxyd überzugehen, indem aus 2 Mol. derselben 1 Mol. Wasser austritt; nebenher findet aber jedenfalls auch weitgehende Zersetzung statt. Für den Uebergang in Oxyd berechnet sich ein Wasserverlust von 24,32%, gefunden wurden beim Austrocknen bei 100° 26,36 — 27,13%. Für das Oxyd berechnet sich ein Kohlenstoff-Gehalt von 70,13%, gefunden wurden in der bei 100° getrockneten Substanz 70,63 und 70,91%. Die Zersetzung war also jedenfalls zum Theil schon weiter gegangen, dass aber noch unveränderte Base, bzw. deren Oxyd zugegen war, geht daraus hervor, dass beim Auflösen der bei 100° getrockneten Verbindung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ein Theil als Chlorid wieder gewonnen wurde.

Da das Methylmorfinchlorid bislang nicht beschrieben wurde, lassen wir die erhaltenen Resultate folgen.

Das Methylmorfinchlorid gleicht im Aussehen und Verhalten im Allgemeinen dem Jodid, ist in Wasser jedoch weit leichter löslich als dieses. Dasselbe krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen Nadeln.

#### H<sup>2</sup>O-Best.

- 0,952 g. des luftgetrockneten Salzes verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 145° 0,0967 g. H<sup>2</sup>O = 10,16%.
- 1,093 g. desgl. verloren 0,1027 g. H<sup>2</sup>O = 9,40%.

		gefunden	berechnet	
			1.	2.
C <sup>17</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>3</sup> CH <sup>3</sup> Cl	= 335,5			
2H <sup>2</sup> O	= 36,0	9,69 %	10,16 %	9,40 %
	<u>371,5</u>			

#### Cl-Best.

- 0,8498 g. des wasserfreien Salzes gaben 0,362 g. Silberchlorid, entspr. 0,08956 g. Chlor = 10,54%.
- 0,9903 g. desgl. gaben 0,421 g. AgCl, entspr. 0,10415 g. Cl = 10,52%.

			berechnet	
			1.	2.
C <sup>18</sup>	= 216	= 64,38 %	—	—
H <sup>22</sup>	= 22	= 6,56 -	—	—
N	= 14	= 4,17 -	—	—
O <sup>3</sup>	= 48	= 14,31 -	—	—
Cl	= 35,5	= 10,58 -	10,54 %	10,52 %
	<u>335,5</u>	<u>100,00 %</u>		

Nach dem oben beschriebenen Verfahren gelingt es mit Leichtigkeit, das Methylnorfinhydroxyd in reinem, krystallisirtem Zustande abzuscheiden. Es dürfte dies namentlich deshalb von Interesse sein, weil die Hydroxylverbindungen der meisten Ammoniumbasen bislang nicht in reiner krystallisirter Form bekannt sind. Es ist nun wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass der hier eingeschlagene Weg auch zur Abscheidung der Hydroxylverbindungen anderer methylyirter, äthylirter etc. Nitrilbasen benutzt werden kann.

### ***Sium longifolium*, als Abart des *Sium latifolium* und dessen Wurzel, als eine gefährliche Verwechslung der *Rad. valerianae*.**

Von C. Bernbeck, Apotheker in Germersheim.

Seit einigen Jahren fiel mir in frisch gesammelter *Rad. valerianae*, eine der letzteren täuschend ähnliche, falsche Beimengung auf, deren Ursprung mir lange dunkel blieb, bis ein glücklicher Zufall auf einer botanischen Tour das Räthsel zur Evidenz löste!

Das Falsum war nichts Geringeres, als die giftige, oder doch wenigstens sehr verdächtige Wurzel des *Sium longifolium*, welches als Abart das *Sium latifolium*, in der oberen Rheinniederung an den Rändern von Teichen und Gräben und auf ehemaligen Sumpfwiesen, häufig gefunden wird und hier den Botaniker, der es zum ersten Male findet, in Staunen versetzt, da er es in keiner Specialflora zu bestimmen vermag!

Zur besseren Erläuterung lasse ich hier eine kurze Beschreibung des *Sium latifolium* und der Abart *Sium longifolium* folgen:

*Sium latifol.* nach Kosteletzky's Beschreibung, hat einen kurzen, mit vielen, ziemlich starken, einfachen Fasern, besetzten Wurzelstock, welcher kriechende Ausläufer treibt. Einen 2—6' hohen, dicken, fast 5kantigen, röhrigen, nach oben ästigen Stengel. Wurzelblätter gross auf dicken, hohlen, gegliederten Blattstielen, ihre fiederspaltigen oder fast doppelt-fiederspaltigen Abschnitte kranzweise stehend; Stengelblätter kürzer gestielt und sitzend, mit 9—11, am Grunde schief eiförmigen, übrigens länglichen oder an den oberen Blättern lineal länglichen oder lanzettlichen, dicht stachelspitzig-gesägten Abschnitten.

Dolden halbkugelig, locker, 20—30 strahlig. Hüllblätter schwach zurückgeschlagen, lanzettlich verlängert, randhäutig, pfriem-

lich zugespitzt, Früchte oval mit dicken Riefen. Wächst in dieser Form in Gräben, Teichen und Sümpfen, unmittelbar im Wasser!

Die seit dem Jahre 1874 fast alljährlich wiederkehrenden grossen Ueberschwemmungen der oberen Rheinniederung waren die Ursache theilweiser territorieller Veränderungen und so gelang es mir, in den letzten Jahren häufig zu beobachten, wie sich bei Entwässerung und Trockenlegung, *Sium latifol.* in *Sium longifol.* und ebenso umgekehrt, abartete!

Auf diesen Umstand machte schon Kosteletzky in seiner vorzüglichen Botanik aufmerksam, ohne jedoch eine nähere Beschreibung zu geben, weshalb ich die sehr wesentlichen Unterschiede hier kurz bezeichne:

Bei *Sium longifolium* fehlen die oben beschriebenen Stengelblätter gänzlich und sind durch den Wurzelblättern vollständig analoge ersetzt. Hierbei darf jedoch nicht vergessen werden, dass ausserdem die Blätter der Abart mehr länglich und weniger eingeschnitten gesägt sind, als die des Originals.

Ebenso auffallend, als die Abänderung der Blattbildung, ist jedoch auch die der Wurzel, indem die Fasern dadurch, dass sie gezwungen werden, ihre Nahrung im festen Boden, anstatt im weichen Schlamm zu suchen, bedeutend verdicken und die kriechenden Ausläufer fast vollständig verschwinden.

Diese Thatsache erklärt die naheliegende Verwechslung mit der Wurzel von *Valeriana off.*, welche hier die gleichen Standorte theilt und zu einer Zeit gesammelt wird, in welcher die wesentlichsten (wenigstens für den Wurzelgräber) Merkmale, Stengel und Blüthen, fehlen. Getrocknet sind die Wurzelstöcke denen des *Baldrians* sehr ähnlich, die von *Sium* jedoch viel leichter, die einzelnen Fasern weniger markig und von mehr runzlichem, nicht hornartigem Aussehen.

Bemerkt sei hier noch, dass *Valeriana off.*, je nach seinem Standorte, ebenfalls sehr variirt und man leicht in Versuchung kommen könnte, eine neue Art aufzustellen.

Auf Wunsch bin ich gerne bereit, im nächsten Jahre Freunde der Botanik mit den oben beschriebenen Exemplaren sowohl im frischen, als auch im trockenen Zustande zu versorgen.

## Ueber einige neue harzähnliche Fossilien des ostpreussischen Samlandes.

Von Ernst Pieszczek, Laboratoriumsassistent in Königsberg.

Der glaukonitische Sand, die sogenannte blaue Erde des Samlandes beherbergt ausser dem Bernstein gewisse harzartige Mineralien, welche sich schon durch ihr Aeusseres aufs Wesentlichste vom Bernstein und ähnlichen Fossilien unterscheiden und welche vorzugsweise in der Gegend von Gr. Kuhren und Palmnicken gefunden werden.

Seit einigen Jahren wurden die Arbeiter dieser von der hiesigen bekannten Firma Stantien & Becker betriebenen Bernsteingräbereien angewiesen, diese fossilen Harze sorgfältigst zu sammeln und es sind bereits ansehnliche Quantitäten der letzteren in den Besitz hiesiger wissenschaftlicher Institute übergegangen. Der Conservator des hiesigen zoologischen Museums, Herr Künow, wandte bei seinen wiederholten Besuchen in Gr. Kuhren und Palmnicken diesen sehr interessanten Fossilien gleichfalls seine Aufmerksamkeit zu. Derselbe hatte die Freundlichkeit, mir aus seiner recht umfangreichen Sammlung eine hinreichende Quantität zur chemischen Untersuchung zur Verfügung zu stellen, und habe ich, von der gütigen Erlaubniss des Herrn Prof. Spirgatis Gebrauch machend, diese Aufgabe im chem. pharm. Universitätslaboratorium hieselbst zu lösen versucht.

Die Harze bilden im Allgemeinen Stücke von sehr verschiedener Form und Grösse; die kleinsten haben etwa die Grösse einer Erbse, die grössten, jedoch auch viel seltneren Stücke erreichen vielleicht das Volumen eines Hühnereies. Bei Betrachtung der äusseren Eigenschaften der Harze fällt sofort die Ungleichartigkeit der einzelnen Stücke unter einander auf, und ich konnte dieselben in zwei Arten von einander sondern, welche ich im Folgenden kurz als „schwarzes Harz“ und „braunes Harz“ bezeichnen und beschreiben werde.

Das schwarze Harz bildet eckige oder rundliche Stücke sehr verschiedener Form, mit matter, schwarzer, rauher oder rissiger Oberfläche. Es ist ungemein spröde, lässt sich leicht brechen und zu Pulver von zimtbrauner Farbe zerreiben. Der Bruch zeigt eine muschlige, glasglänzende Oberfläche von tief braunschwarzer Farbe. In Folge seiner sehr dunklen Färbung ist das Harz in

grösseren Stücken völlig undurchsichtig, doch lassen feine Splitter und Dünnschliffe das Licht mit braunschwarzer Farbe durchfallen.

Aeusserlich wesentlich verschieden von dem besprochenen ist das braune Harz. Es bildet knollen- und tropfenförmige, aber auch lamellenartige Stücke verschiedener Grösse, welche den früheren Zustand des Geflossenseins zum Theil deutlich erkennen lassen. Auf den lamellenförmigen meist kleineren Stücken zeigen sich oft deutliche Längserhabenheiten und -vertiefungen, welche vielleicht Abdrücke der Rinde des Baumes sind, dem das Harz vor Zeiten entfloss. Pflanzliche Abdrücke und Reste darunter einer Frucht, *Carpolithus paradoxus* Casp. sind ferner in einzelnen Stücken gefunden und von Herrn Prof. Caspary untersucht und beschrieben worden. Die Oberfläche ist hell graubraun, matt, der Bruch erdig, sehr selten muschlig, durchaus nicht glänzend und ebenfalls von graubrauner Farbe. Während das schwarze Harz sich durch Sprödigkeit auszeichnet, hat dieses eine fast zähe Beschaffenheit, so dass es sich nur schwierig fein pulvern lässt. Das Pulver ist von graubrauner Farbe.

Zur Prüfung der Löslichkeitsverhältnisse der beiden Harze liess ich auf dieselben, nachdem sie fein gepulvert waren, verschiedene Agentien, als Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl bei Digestionswärme einwirken. Es zeigte sich die fast völlige Unlöslichkeit in den genannten Medien. Das schwarze Harz besonders war völlig unlöslich; vom braunen Harz löste Aether 1,2 Proc., Chloroform 1,0 Proc., also auch verschwindend geringe Mengen. Die Aether- und Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten einen klaren gelben firnissartigen aromatisch riechenden Rückstand, dessen Menge jedoch zu gering war, um ihn näher untersuchen zu können. Auch an weingeistige Kalilösung gaben beide Harze beim Kochen nichts Lösliches ab. Auf Platinblech erhitzt, blieben beide Harze anfangs unverändert und ohne Schmelzung zu erleiden. In höherer Temperatur trat Zersetzung ein unter Entwicklung eines acroleinartigen Geruchs und eines dicken, mit leuchtender russender Flamme verbrennenden Rauchs. Zur Ermittlung eines etwaigen Bernsteinsäuregehalts wurden die Harze der trockenen Destillation unterworfen. Sie lieferten hierbei gelbe und braune pyrogene Oele, sowie dickflüssige theerartige Producte, Bernsteinsäure war jedoch weder als Sublimat, noch im flüssigen Theile des Destillats wahrzunehmen. Auch eine

zweite Prüfung auf nassem Wege durch Extraction mit weingeistiger Kalihydratlösung ergab dasselbe negative Resultat. Beide Harze enthalten in geringer, jedoch deutlich nachweisbarer Menge Schwefel. Zum Nachweis desselben wurden Proben der Harzpulver mit Kalilauge gekocht, die Flüssigkeit verdünnt, vom Rückstande decantirt und in verschlossenem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, welcher durch seine Einwirkung auf ein im Kolben befindliches alkalisches Bleipapier erkannt wurde.

Schon das Aussehen und die Unschmelzbarkeit besonders des braunen Harzes lassen einen hohen Aschengehalt vermuthen. Ich fand denselben in verschiedenen Proben etwas abweichend, was wohl auf eine ungleichmässige Vertheilung der anorganischen Stoffe deutet. Im Mittel betrug derselbe im schwarzen Harz 1,65 Proc., im braunen 5,50 Proc. Die Harze waren zur Aschenbestimmung bei 100° getrocknet worden, es verlor hierbei das erstere 3,4 Proc., das letztere 4,5 Proc. an Feuchtigkeit. Die Aschen besonders des schwarzen Harzes zeigten durch hohen Eisenoxydgehalt bedingte Braunfärbung. Sie enthielten ausser Eisenoxyd wesentlich Magnesia, Kalk, Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure. Die genaue Ermittlung des spec. Gewichts konnte der vielen kleinen Kanäle und Höhlungen wegen nicht mit ganzen Harzstücken vorgenommen werden; ich habe daher diese Bestimmung mit den gepulverten Fossilien ausgeführt. Das spec. Gew. des schwarzen Harzes ermittelte ich zu 1,175, das des braunen zu 1,126.

Endlich habe ich mit beiden Fossilien Elementaranalysen angestellt. Zur Verbrennung wurden mit Rücksicht auf den Reichtum der Aschen an Kalk und Magnesia Bleichromat und Kaliumdichromat verwendet. Die geringe Schwefelmenge glaubte ich vernachlässigen zu dürfen.

I. Schwarzes Harz lieferte, bei 100° getrocknet, 1,715 Proc. Asche. 0,3627 Substanz ergaben:

0,9282 CO<sup>2</sup> = 0,2531 C = 69,79 Proc. Kohlenstoff.

0,2617 H<sup>2</sup>O = 0,029 H = 8,01 - Wasserstoff.

0,01622 Asche = 1,715 - Asche.

Auf den organischen Theil berechnet:

71,02 Proc. Kohlenstoff, 8,15 Proc. Wasserstoff, 20,83 Proc. Sauerstoff.

II. Braunes Harz lieferte, bei 100° getrocknet, 5,7 % Asche.  
0,1881 Substanz ergaben:

0,4411 CO<sup>2</sup> = 0,1203 C = 63,95 Proc. Kohlenstoff.  
0,1366 H<sup>2</sup>O = 0,0151 H = 8,06 - Wasserstoff.  
0,0107 Asche = 5,70 - Asche.

Auf den organischen Theil berechnet:

67,86 Proc. Kohlenstoff, 8,56 Proc. Wasserstoff, 23,58 Proc. Sauerstoff.

Ich erlaube mir, für das braune Harz den Namen „Beckerit“ für das schwarze den Namen „Stantienit“ hiermit in Vorschlag zu bringen.

## Abscheidung von Silber aus Legirungen zur Höllensteinbereitung.

Von P. Solthien, Apotheker in Hoyerswerda.

Die Bereitung von Höllenstein wird in vielen Apotheken unterlassen, theilweise gewiss, weil man befürchtet, von dem theuern Material bei Anfertigung des Präparates zuviel zu verlieren, da die Bereitungsweisen umständliche sind. Ob meinen Geschmack darin andere Collegen theilen, weiss ich nicht, aber ich ziehe eine Anfertigung eines Präparates, soweit sie auf nassem Wege möglich, jeder andern vor, sah daher von der Anfertigung von Höllenstein nach der bekannten Schmelzmethode (bei welcher gleichzeitig anwesendes salpetersaures Kupfer durch Glühen zersetzt wird) ab. Auch die Methode der Pharm. Bor. ed. VII. mit Ausfällen eines Theiles der Lösung durch Natronlauge ist umständlich genug. Nach der im Duflos'schen Apothekerbuche vorgeschlagenen Methode mit Abscheidung reinen Silbers mittelst Eisenvitriols habe ich viel lieber gearbeitet, sie erfordert aber, da man mit grossen Quantitäten von Flüssigkeiten arbeiten muss, grosse Gefässe, und schliesslich erhält man doch nicht alles Silber; Chlorsilber abzuscheiden, auszuwaschen und durch Zink zu reduciren, ist noch die rentabelste. Bei beiden letzteren Methoden wird, da auch etwaiges Blei vorher abgeschieden werden muss, viel Zeit durch sorgfältiges Filtriren und Auswaschen absorbirt, viel destillirtes Wasser ver-



braucht. Den Besitzern kleiner Apotheken ist destillirtes Wasser theuer, Gas, Wasserleitung, grössere Gefässe und viele andere Hilfsmittel fehlen; in nachstehender Methode der Abscheidung des Silbers, die sich vielleicht auch für quantitativ-analytische Bestimmung desselben in gewissen Legirungen eignet, glaube ich daher jedem Collegen die billigste, schnellste und mit den geringsten Hilfsmitteln auszuführende angeben zu können.

Die silberhaltigen Metalle werden in einem Kolben mittelst möglichst wenig concentrirter Salpetersäure (kann rohe sein, da etwaige Salzsäure darin nicht verlorengehendes Chlorsilber bilden würde; die Auflösung wird dann bei Abhaltung des Lichts vorgenommen) gelöst, nach dem Auflösen etwas mit Wasser verdünnt und mit möglichst wenig Salzsäure (rohe arsenfreie) vollständig ausgefällt, indem man durch Schütteln das Zusammenballen des Chlorsilbers befördert; die Fällung wird bei Abhaltung des Lichtes vorgenommen. Man lässt absetzen, giesst so gut wie möglich ab und übergiesst den Niederschlag ohne Verzug und ohne ihn weiter auszuwaschen mit concentrirtem Salmiakgeist. Erfolgt die Lösung des Chlorsilbers nicht schnell genug, so wird sie durch gelindes Erwärmen des Salmiakgeistes befördert. Die Lösung wird schnell, immer bei Abhaltung des Lichtes, in einen hohen, verkorkbaren Cylinder filtrirt, in welchem ein die Flüssigkeit nach dem Filtriren überragender Kupferblechstreifen steht, das Filtrum wird mit Salmiakgeist nachgespült, dann der Cylinder verschlossen und das Filtrat darin unter zeitweiligem Umschütteln der Zersetzung durch das Kupfer überlassen. Die Reduction des Silbers geht, in concentrirter Lösung besonders, sehr schnell, schneller als mit Zink, vor sich und ist beendet, sobald sich die blaue Kupferlösung ganz klar und der Kupferblechstreifen von anhängenden Silberpartikeln ganz frei und blank zeigt (Zink blieb nach meinen Beobachtungen immer schwarz und hielt Silberreste hartnäckig fest, weshalb gerade zu analytischen Zwecken die Abscheidung mit Kupfer der mit Zink vorzuziehen sein dürfte). Es erübrigt nun nur noch, die Flüssigkeit vom reducirten chemisch reinen Silber abzugießen und dieses mit destillirtem Wasser sorgfältig abzuspülen. Zuletzt wird es mit reiner (chlorfreier) Salpetersäure gelöst und zu *Argentum nitricum crystallisatum* oder *fusum* verarbeitet. Etwaiges Gold ist beim ersten Auflösen und andere in den Silberlegirungen etwa vorkommende Metalle sind als hydratische Oxyde beim Auflösen

des Chlorsilbers in Salmiakgeist und Filtriren zurückgeblieben, wie Blei, Wismuth, Antimon, Zinn, auch Eisen (aus der angewendeten rohen Salzsäure). Die nicht zu berücksichtigenden Kupferreste waren in die ammoniakalische Lösung übergegangen, ebenso würde etwaiges Zink in dieser Lösung verbleiben. Würden Arsen u. a. m. in der ursprünglichen Lösung vermuthet, so müsste das Chlorsilber erst ausgewaschen werden.

## Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde. II.<sup>1</sup>

Von Dr. G. Kerner.

Im Märzhefte dieses Archivs (1880) habe ich die Fragen besprochen, welche bei der Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins in Betracht kommen und im Aprilhefte folgte eine Abhandlung „zur Geschichte des Chinidins und Cinchonidins“, um die Verwirrung zu heben, welche bezüglich der Nomenclatur dieser Alkaloïde ausschliesslich nur noch in Deutschland herrschte. Auf diese beiden Veröffentlichungen hat O. Hesse in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft (20. September 1880) und im Octoberheft dieses Archivs erwidert und zwar in einer Weise, die mich wohl veranlassen könnte, seinen Auslassungen Punkt für Punkt zu folgen und an denselben, als einem Gemenge von Schmähungen, Entstellungen und Unrichtigkeiten aller Art zu zeigen, welche rühmliche Mittel Hesse **versucht**, um Geschichte zu machen und anerkannte Thatfachen und Nomenclaturgebräuche, durch beliebige Zusammenwürflung und Heranziehung irrelevanter Citate und zurechtgestutzter Mittheilungen, unklar und unentschieden erscheinen zu lassen. Wenn ich mir trotzdem den Zwang auferlege, hierauf zu verzichten, so geschieht dies lediglich, um nicht in eine rein persönliche Polemik einzutreten, aus der, bei der bekannten Kampfweise<sup>1</sup> Hesse's, weder für die Wissen-

1) Zur Charakteristik derselben nur folgende kleine Probe, wie man solche auch leicht aus Hesse's Angriffen auf Andere in Menge auslesen kann.

Als Beispiel dafür, dass es nach Ihm „eine Anmaassung meinerseits wäre, mich unter die Chinologen zu zählen, „weil ich die betreffenden

schaft, noch für die bezüglichlichen praktischen Fragen irgend welche Resultate hervorgehen können. Auch für die Leser dieses Archivs wird es sich wesentlich nur um Resultate handeln, so dass ich von einer gebührenden Beleuchtung der dichterischen

Alkaloïde nicht kenne“ (man lache nicht!) führt er an, dass er ein Chininsulfat zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe, in dem ich Cinchonin nachgewiesen, während dieses vermeintliche Cinchonin „Conchinin“ gewesen sei.

Mit dem gedachten Chininsulfat verhielt es sich aber nun, wie folgt: Ein ausserdeutsches Fabrikat (1 Büchse à 1 Kilo) kam zu meiner Beurtheilung. Schon beim Oeffnen der Büchse war sofort zu erkennen, dass es ein mechanisches Gemisch darstellte, bestehend aus grossflockigem, vollkommen probehaltigem Handelschinin, einem kleinflockigeren Sulfat und einer kleinen Menge eines specifisch schweren (beim Rütteln mehr in den unteren Theil der Büchse gelangenden) Krystallmehls. Es war daher nicht möglich auch nur ein einziges übereinstimmendes Resultat bei der quantitativen Analyse verschiedener beliebig gezogener Proben zu erhalten. Aus dem, unter Zuhülfenahme von Loupe und Pinsel, auslesbaren pulverig-krystallinischen Theile war mit Leichtigkeit (nach Ausfällung des Chinins durch Seignettesalz und des Chinidins durch NaJ) Cinchoninsulfat bei langsamer Krystallisation in grossen Krystallen darzustellen und untrüglich zu constatiren; in der Hauptmenge der gemischten (dem kleinflockigen Theil) war dies bei jedem Versuche nicht oder nicht so leicht (wie leicht erklärlich) möglich, wohl aber konnte darin stets deutlich Chinidin nachgewiesen und als Hydrojodat bestimmt werden. Duplicatanalysen der verschiedenen Theile der Waare wurden auch von meinem Assistenten, Herrn A. Kissel, mit ganz gleichem Ergebniss ausgeführt.

Diese Wahrnehmungen theilte ich kurz (unter Einsendung einer schon beim Oeffnen der Büchse aus der Mitte derselben genommenen Probe einem Herrn mit, (seinen Namen ziehe ich absichtlich nicht in den unerquicklichen Streit) von dem Hesse sie erhalten und auch alle Umstände, die dabei in Betracht kamen, erfahren hat. Ich schrieb ganz ausdrücklich, dass ich in dem gemischten Producte Chinidin („Conchininsulfat“) und Cinchonin fand.

Man vergleiche nun Hesse's Darstellung und seine Verwerthung derselben mit diesem wirklichen Sachverhalt! — Er hat recht gut gewusst, dass es sich um ein gemischtes, ungleichmässiges Präparat handelte, verschweigt aber absichtlich, dass ich auch den Chinidingehalt desselben und zwar in erster Linie genannt habe. Nur auf den Umstand, dass er in dem kleineren Muster nicht auch das Cinchonin gefunden hat (was wohl möglich war), basirt er seine Schmähung, — und zwar unter wohlüberlegter Verschweigung und Verkehrung der Wahrheit! — Und dieser Herr hat die Stirne, Andere (so auch Dr. de Vrij) an „Wahrheitsliebe“ erinnern zu wollen und mit allerlei sonstigen Verdächtigungen zu bewerfen!

Dieses eine Beispiel mag genügen, um zu zeigen, wie man Hesse's Angriffe zu beurtheilen hat. Niemand wird von mir erwarten, dass ich mich im Detail über allen seinen weiteren Unrath dieser Art verbreite.

Fähigkeiten Hesse's Umgang nehmen und mich in Folgendem lediglich an Wesentliches halten kann. Die in meinen vorbezeichneten Abhandlungen gegebenen Daten und Ausführungen bin ich ohnehin in der Lage **nach jeder Richtung** ausdrücklich aufrecht zu erhalten und erlaube mir daher auf alles dort Gesagte zurückzuverweisen.

Ueber das Capitel „Chinidin“ (und die Nomenclatur der vier Hauptalkaloïde der Chinarinden) braucht überhaupt kein Wort mehr verloren zu werden, da diese Frage, auch abgesehen von meinen bezüglich ganz objectiven Erklärungen, durch den chinologischen Congress<sup>1</sup> in Amsterdam, sowie durch historisches und Gewohnheitsrecht bereits entschieden und abgethan ist. Will Hesse gleichwohl auf Grund seiner fixen Idee „la quinologie c'est moi“ sich auch weiter seines nachgeborenen „Conchinins“ erfreuen und die Confusion über den Begriff „Chinidin“<sup>2</sup> weiterspinnen, so gönne man ihm dieses Privatvergnügen; wer sich wissenschaft-

1) Es ist mehr als naïv, wenn Hesse das Protokoll des Congresses gegen die Bedeutung des Beschlusses (definitive Annahme der Pasteur'schen Nomenclatur) und gegen mich anführen will. Das Protocoll ist nemlich von Professor G. Planchon und mir selbst verfasst, und zwar, wie bei solchen Referaten üblich, in möglichst bündiger Kürze, wobei man nicht speciell die einzelnen Herren (im gegebenen Falle z. B. ausser Schaer und Dr. de Vrij auch die Herren Howard, Wedell, Planchon, Phoebus, Vogl etc.) namentlich aufzuführen pflegt, welche einfach ihr Einverständniss bekundeten.

2) Das reine Chinidin (Chinidinsulfat) war Seitens der Firmen Fr. Koch (als BChinin) und C. Zimmer (als  $\beta$ Chinidin, Kerner 1862) längst im Handel, als Hesse 1865 auf die Idee kam, das Alkaloïd durch Erschaffung des Namens Conchinin „aus diesem Wirrwar herauszuziehen.“?!. Es nimmt sich daher sehr komisch aus, wenn mir Hesse „allgemeine Unkenntniss“ über diese Frage unterstellen will und dabei in der Hitze des Gefechtes den Lapsus begeht, ein meinerseits 1862 ganz deutlich als Cinchonidin charakterisirtes Alkaloïdsulfat (aus einem französischen Product erhalten) so unterschiebt, als ob ich es als Chinidin beschrieben hätte. Die Existenz der 1862 als besondere  $\alpha$  und  $\gamma$ -Chinidin-Modificationen bezeichnete Alkaloïde habe ich bekanntlich selbst widerrufen. Geradezu lächerlich ist es aber, wenn Hesse als Beweis für meine, nach Ihm „grundfalschen Untersuchungen“ eine Handelswaare anzieht, welche Apotheker Reichel im Jahre 1858 von der Firma C. Zimmer, also zu einer Zeit erhalten hat, in welcher allerwärts noch unter der Bezeichnung „Chinidin“ und „Chinidinsulfat“ sowohl Chinidin- als Cinchonidinsulfat- und zufällige Gemenge Beider verkauft wurden; das fragliche zufällige Handelspräparat war also nie ein Gegenstand einer „Untersuchung“ oder gar Veröffentlichung meinerseits gewesen! — Von dieser Qualität sind so ziemlich alle bei den Haaren herbeigeholten Stützen der „Erwiderungen“ Hesse's!

lich in dieser Beziehung an seine Seite stellt, genießt den Ruhm, mit der betreffenden Nomenclatur unter den Chemikern und Chino-  
logen aller übrigen Nationen allein zu stehen und nicht ver-  
standen zu werden.

Ich gehe daher zur Behandlung und Beantwortung der prak-  
tischen Frage über:

Welche Anforderungen kann und hat man an ein  
schwefelsaures **Chinin des Handels** bezüglich der Prüfung  
auf fremde Chinaalkaloïde zu stellen und welche Prü-  
fungsmethode erweist sich **schärfer und untrüglicher**  
— die von **mir** im Jahre 1862 empfohlene (im Märzheft  
dieses Archivs nochmals eingehend besprochene) officinelle  
Ammoniakprobe, — oder die von **Hesse** auf Grundlage meiner  
Methode unter Combination mit der alten Liebig'schen Probe zu-  
sammengestellte Prüfungsweise?

Auch hierzu verweise ich zunächst auf alle Theile meiner  
Abhandlung (dieses Archiv Bd. XIII p. 186 — 205) zurück und  
kann einfach erklären, dass Hesse's Erwiderung auch nicht eine  
positive Widerlegung meiner Ausführung enthält, wohl aber Be-  
weise versucht<sup>1</sup>, die vom Kern der Sache ablenken sollen. Es  
wäre müßig, sich hierüber zu verbreiten, da ich weder beabsichtige,  
Hesse persönlich zu überzeugen, noch ferner auf eine weitere,  
seinerseits so unwürdig geführte Polemik einzugehen; — die  
letzte Instanz in allen solchen Dingen ist und bleibt  
das Experiment!

Jedermann kann leicht über alle diese Fragen  
vollkommene Klarheit erhalten, wenn er sich die  
kleine Mühe nimmt, die nachfolgenden **vergleichenden Ver-**  
**suche** anzustellen.

Obschon hinlänglich bekannt, schicke ich nochmals voraus, dass  
sich meine Ammoniakprobe sowohl, als deren Contrefaçon von Hesse,  
auf ein und dasselbe Princip stützt. Unter den neutralen  
Sulfaten der Chinaalkaloïde ist das schwefelsaure Chinin etwa

---

1) So bespricht er das Verhalten einer Lösung von 1 Theil Cinchonidinsulfat  
in 700 Theilen Wasser gegen Ammoniakliquor. Jedermann wird aber sofort ein-  
sehen, dass dieses Verhalten an und für sich bei der Ammoniakprobe gar nicht  
in Betracht kommt, da ja bei der Letzteren stets nur Lösungen grösserer oder  
kleinerer Antheile von Nebenaloidsulfaten in gesättigter Chininsulfat-  
lösung zur Reaction gelangen.

7 bis 10mal schwieriger in reinem Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich, als die übrigen Sulfate. Zieht man also ein fragliches Chininsulfat in geeigneter Weise mit der circa 10fachen Menge Wasser aus, so gelangen etwa vorhandene Sulfate der Nebenalkaloide, wenn sie nicht mehr als einige Procente betragen, zuerst und zwar, wenn auch nicht absolut, so doch praktisch vollständig in Lösung, während im Uebrigen die Lösungsfähigkeit des Wassers vom reinen Chininsulfat in Anspruch genommen und erschöpft wird. Ich habe in meiner letzten Abhandlung ausführlich gezeigt und durch Analysen belegt, dass es für die Ammoniakprobe gleichgültig ist, ob man zur Extraction des Prüfungsobjectes von vornherein Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder warmes Wasser verwendet, wenn man nur die innige Mischung von Substanz und Wasser auf eine Normaltemperatur von praeter propter 15° C. bringt, was zu jeder Jahreszeit sehr einfach durch Einstellen des Versuchsgefäßes (unter Einsteckung eines kleinen Thermometers) in ein Becken mit frischgepumptem Brunnenwasser zu erreichen ist. Nach der Filtration haben vorkommende Lufttemperaturen keinerlei Einfluss mehr auf das Resultat der Probe.

Bei der Vorschrift zur Herstellung der gesättigten Lösungen für die Ammoniakprobe habe ich das einfache Verhältniss von 1 Substanz zu 10 Wasser angenommen, wie es auch in die Pharmacopöen übergegangen ist; Hesse ändert es in 1 Substanz zu 20 Wasser um, womit aber selbstverständlich keine Aenderung des Principes der Probe gegeben ist. Da der Wasserauszug in Bezug auf den etwaigen Gehalt an Nebenalkaloiden bei letzterem Verhältniss ein verdünnterer ist, können sich höchstens nachfolgende Prüfungen damit weniger empfindlich zeigen. Im Uebrigen beachte man, dass, weil also beide Proben gleichmässig in erster Linie auf der Herstellung kalt gesättigter oder vor dem Filtriren erkalteter Lösungen beruhen, in beiden Fällen überhaupt nur Das zur fernerer Reaction gelangen kann, was an fremden Alkaloidsulfaten wirklich in diese Wasserauszüge übergegangen ist! Die Richtigkeit dieses Satzes ist festzuhalten gegenüber Hesse's neuester Behauptung, es existiren Chininsulfate mit 13 % (!) Cinchonidinsulfat, in welchen er diese colossale Verunreinigung durch die Ammoniakprobe nicht habe erkennen können. Wenn dem wirklich so wäre, so ginge aus dem soeben Gesagten jedenfalls zunächst der unan-

fechtbare Schluss hervor, dass sich dann Hesse's Probe mindestens ebenso falsch erweisen müsste; denn, wie ausserordentlich scharf durch die Ammoniakprobereaction Minima von Cinchonidin, Chinidin und Cinchonin in Chininsulfatlösungen und zwar auch zugleich in quantitativen Verhältnissen nachzuweisen sind, — unbestreitbar untrüglicher und sicherer als nach Hesse's Modification —, müssen folgende III Versuchsreihen überzeugend darthun.

**I. Versuchsreihe.** Man nehme 5—10 g. chemisch reines Chininsulfat, wie ich es als Normalchinin in meiner letzten Abhandlung beschrieben habe,<sup>1</sup> zerreibe und übergiesse es in einem Glaskolben mit etwa 1 Liter lauwarmem destillirtem Wasser. Nach öfterem kräftigen Schütteln und mehrstündiger Digestion bringe man die Mischung durch Einstellen in kaltes Wasser auf die ungefähre Normaltemperatur von 15° C. und filtrire nach wiederholtem Schütteln rasch durch ein trockenes Filter. Das Filtrat stellt eine kaltgesättigte wässrige Lösung von chem. reinem Chininsulfat (Normalchininlösung, abgek. NmlChL.) dar. Je 5 C.C. derselben dürfen und werden nie mehr als 3,0—3,3 C.C. Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gew., oder 5,0—5,3 C.C. von 0,96 spec. Gew. (officinell. AkLqr.) zum Ausfällen und genauer Wiederlösung des Chinins gebrauchen.

Mit solcher NmlChL. bereite man nun Solutionen von genau abgewogenen kleinen Mengen Cinchonidin-, Cinchonin- und Chinidinsulfat in verschiedenen Verhältnissen und versetze je 5 C.C. (— entweder in einem in zehntel C.C. getheilten 10 C.C.-Cylinder, oder in einem Reagensglas unter Zuhülfenahme einer genauen Burette —) mit so viel Ammoniakliquor, bis die Reaction der Wie-

1) Dieses Präparat ist nicht zu verwechseln mit einem noch so probehaltigen Handelschinin, von dem eine möglichst specifisch leichte, schön flockige Form verlangt wird. Das absolut chem. reine Chininsulfat, wie ich es hier mit Normalchinin bezeichne, hat ein ganz verschiedenes Aussehen und stellt (durch oftmaliges Umkrystallisiren aus guter Handelswaare, ohne Störung der Krystallisation bereitet) ein specif. schweres, aus durchsichtigen, spröden Nadeln bestehendes, dem Bittersalz ähnliches Salz dar.

2) Bei meinen Bestimmungen im Jahre 1862 habe ich ein möglichst reines Präparat von der Handelsform zu Grunde gelegt und jetzt das Normalchinin. Es erklären sich hieraus die Differenzen, von denen Hesse spricht. Wenn seine Nachprüfung meiner neueren Ausführungen ihn auf meine früheren Zahlen gebracht hat, so beweist dies nur, dass er kein chem. reines Sulfat dazu benutzte.

derlösung eintritt. Ich benutze vorzugsweise den starken Liquor von 0,92 spec. Gew., weil die Reaction damit auf den Tropfen genau zu treffen ist, bei dem officinellen von 0,96 spec. Gew. können Differenzen von  $\frac{1}{10}$  C.C. vorkommen, was übrigens das Resultat auch nicht wesentlich stört. Aus dem Mehrverbrauch an Ammoniakliquor gegen die Normalchininlösung ergibt sich zur Evidenz, wie sich durch die Ammoniakprobe die minimalsten Mengen von Nebenalkaloiden (meist handelt es sich nur um Cinchonidin) selbst annähernd quantitativ erkennen lassen.

Die Resultate solcher Proben werden sein, wie folgt:

(Die Temperatur aller Flüssigkeiten oder Mischungen vor der Filtration betrug 15°C, die Lufttemperaturen schwankten zwischen 14 und 18°C.)	Verbrauch an C. C. Ak bis zum Eintritt der Reaction		Differenz (Mehrverbrauch) gegen NrlChL.		Je 1 Millig. Nebenalkaloidsulfat erfordern	
	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak
	von 0,92	von 0,96	von 0,92	von 0,96	von 0,92	von 0,96
<b>Versuch 1.</b> Normalchininlösung: 5 C.C. gebrauchen . . . . . (Titrestellung des Ak-Liquors) .	{ 3,30 3,30 3,30 3,30	{ 5,25 5,25 5,25 5,25				
Durchschnittl.	<b>3,30</b>	<b>5,25</b>				
<b>Versuch 2.</b> 100 C.C. NrlChL. + 0,01 Cinchonidinsulfat. Je 5 C.C. mit je <b>0,0005</b> Cinchonidinsulfat gebrauchen .	{ 3,45 3,50 3,50 3,47	{ 5,47 5,50 5,45 5,50				
Durchschnittl.	<b>3,48</b>	<b>5,48</b>	0,18	0,23	0,36	0,46
<b>Versuch 3.</b> 100 C.C. NrlChL. + 0,025 Cinchonidinsulfat. Je 5 C.C. mit je <b>0,00125</b> Cinchonidinsulfat gebrauchen .	{ 3,75 3,75 3,75 3,75	{ 5,85 5,85 5,85 5,85				
Durchschnittl.	<b>3,75</b>	<b>5,85</b>	0,45	0,60	0,36	0,48
<b>Versuch 4.</b> 100 C.C. NrlChL. + 0,05 Cinchonidinsulfat Je 5 C.C. mit je <b>0,0025</b> Cinchonidinsulfat gebrauchen .	{ 4,10 4,13 4,10 4,15	{ 6,25 6,30 6,30 6,25				
Durchschnittl.	<b>4,12</b>	<b>6,27</b>	0,82	1,02	0,32	0,40
<b>Versuch 5.</b> 100 C.C. NrlChL. + 0,10 Cinchonidinsulfat. Je 5 C.C. mit je <b>0,005</b> Cinchonidinsulfat gebrauchen .	{ 4,95 4,95 5,00 4,95	{ 7,40 7,35 7,40 7,40				
Durchschnittl.	<b>4,98</b>	<b>7,38</b>	1,68	2,13	0,33	0,42



	Verbrauch an C.C. Ak bis zum Eintritt der Reaction C.C. Ak		Mehrver- brauch an C.C. Ak gegen NrlChL. C.C. Ak		Je 1 Millig. Nebenalka- loidsulfat erfordern C.C. Ak	
	von 0,92	von 0,96	von 0,92	von 0,96	von 0,92	von 0,96
<b>Versuch 6.</b> 100 C. C. NrlChL. + 0,01 Chinidinsulfat. . Je 5 C.C. mit je <b>0,0005</b> Chi- nidinsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 3,60 \\ 3,60 \\ 3,60 \\ 3,55 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,95 \\ 5,90 \\ 5,90 \\ 5,95 \end{array} \right.$				
	<b>3,58</b>	<b>5,92</b>	0,28	0,67	0,56	1,34
<b>Versuch 7.</b> 100 C. C. NrlChL. + 0,025 Chinidinsulfat. . Je 5 C.C. mit je <b>0,00125</b> Chi- nidinsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 4,15 \\ 4,15 \\ 4,15 \\ 4,15 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,70 \\ 6,70 \\ 6,70 \\ 6,70 \end{array} \right.$				
	<b>4,15</b>	<b>6,70</b>	0,85	1,45	0,68	1,16
<b>Versuch 8.</b> 100 C. C. NrlChL. + 0,05 Chinidinsulfat. . Je 5 C.C. mit je <b>0,0025</b> Chi- nidinsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 5,25 \\ 5,30 \\ 5,30 \\ 5,27 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,95 \\ 9,00 \\ 8,95 \\ 9,00 \end{array} \right.$				
	<b>5,28</b>	<b>8,97</b>	1,98	3,72	0,79	1,23
<b>Versuch 9.</b> 100 C. C. NrlChL. + 0,10 Chinidinsulfat. . Je 5 C.C. mit je <b>0,005</b> Chi- nidinsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 6,95 \\ 6,95 \\ 7,00 \\ 6,95 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 11,35 \\ 11,30 \\ 11,35 \\ 11,30 \end{array} \right.$				
	<b>6,96</b>	<b>11,42</b>	3,66	6,17	0,79	1,23
<b>Versuch 10.</b> 100 C. C. NrlChL. + 0,01 Cinchoninsulfat. . Je 5 C.C. mit je <b>0,0005</b> Cin- choninsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 3,50 \\ 3,50 \\ 3,50 \\ 3,50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,65 \\ 5,65 \\ 5,65 \\ 5,65 \end{array} \right.$				
	<b>3,50</b>	<b>5,65</b>	0,20	0,40	0,40	0,80
<b>Versuch 11.</b> 100 C. C. NrlChL. + 0,025 Cinchoninsulfat. Je 5 C. C. mit je <b>0,00125</b> Cin- choninsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 3,75 \\ 3,80 \\ 3,75 \\ 3,75 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,10 \\ 6,10 \\ 6,10 \\ 6,10 \end{array} \right.$				
	<b>3,76</b>	<b>6,10</b>	0,46	0,85	0,36	0,68
<b>Versuch 12.</b> 100 C. C. NrlChL. + 0,05 Cinchoninsulfat. . Je 5 C.C. mit je <b>0,0025</b> Cin- choninsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 4,25 \\ 4,25 \\ 4,24 \\ 4,30 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,85 \\ 6,85 \\ 6,85 \\ 6,85 \end{array} \right.$				
	<b>4,26</b>	<b>6,85</b>	0,96	1,60	0,38	0,64
<b>Versuch 13.</b> 100 C. C. NrlChS. + 0,10 Cinchoninsulfat. . Je 5 C.C. mit je <b>0,005</b> Cin- choninsulfat gebrauchen . . Durchschnittl.	$\left\{ \begin{array}{l} 5,30 \\ 5,25 \\ 5,30 \\ 5,25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,40 \\ 8,35 \\ 8,40 \\ 8,35 \end{array} \right.$				
	<b>5,27</b>	<b>8,37</b>	1,97	3,12	0,39	0,62

Diese Resultate sprechen für sich selbst. Von allen drei Nebenalkaloiden wird sogar noch  $\frac{1}{2}$  Millig. in 5 C. C. Chininsulfatlösung deutlich angezeigt. Cinchonin und Cinchonidin haben dabei annähernd gleiche Empfindlichkeit, während Chinidin noch weit schwerer von Ammoniak innerhalb der Chininsolution gelöst wird und die Eigenthümlichkeit zeigt, sich nach kurzem Stehen der klargewordenen Flüssigkeit wieder vollständig abzuscheiden. Es geschieht dies in Folge des Uebergangs aus der amorphen in die krystallinische, hydratwasserhaltige Form, während Cinchonidin und Cinchonin bei den Ammoniakproben in obigen Verhältnissen lange oder stets klar bleiben, wenn man die Reagensröhren verkorkt. Man prüfe nun aber noch durch eine

**II. Versuchsreihe.** Mischungen von chem. reinem Chininsulfat (Normalchinin) in Substanz mit bekannten kleinen Mengen Cinchonidinsulfat. Die in einem kleinen glatten Porzellanmörser gut zusammengeriebenen trockenen Mischungen übergiesse man (in dem von mir für die offic. Ammoniakprobe angegebenen Verhältniss) in kleinen verschliessbaren Kölbchen oder grossen Reagentgläsern mit 10 Gewichtstheilen Wasser, schüttele kräftig und digerire  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Das Wasser darf warm, lau, oder von gewöhnlicher Temperatur, aber nicht unter  $15^{\circ}$  C. sein (vergl. Versuch 18). Vor dem Filtriren bringe man das Gemenge nur, wie mehrfach erwähnt, auf die Normaltemperatur von  $15^{\circ}$  C.

	Verbrauch an C. C. Ak bis zum Eintritt des Reaction		Mehrverbrauch an C. C. Ak gegen NrlChininsulf.		Je 1 Millig. Cinchonidinsulfat erfordern	
	C. C. Ak von	C. C. Ak von	C. C. Ak von	C. C. Ak von	C. C. Ak von	C. C. Ak von
	0,92	0,96	0,92	0,96	0,92	0,96
<b>Versuch 14.</b> Normalchininsulfat + 10 Wasser. . .	3,30	5,25				
5 C. C. gebrauchen . . . . .	3,35	5,25				
(Titrestellung der Ak-Liquors) .	3,30	5,30				
	3,30	5,25				
Durchschnittl.	3,31	5,26				
<b>Versuch 15.</b> NrlCh-Sulfat mit $\frac{1}{10}$ % Cinchonidinsulfat verrieben. . . . .	3,45	5,50				
	3,45	5,45				
Je 5 C. C. mit je 0,0005 Cinchonidinsulfat gebrauchen .	3,42	5,45				
	3,48	5,45				
Durchschnittl.	3,45	5,46	0,14	0,20	0,28	0,40

	Verbrauch an C.C. Ak bis zum Eintritt der Reaction.		Mehrverbrauch an C.C. Ak gegen NrlChininsulf.		Je 1 Millig. Cinchonidinsulfat erfordern	
	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak	C.C. Ak
	von 0,92	von 0,96	von 0,96	von 0,96	von 0,92	von 0,96
<b>Versuch 16.</b> NrlCh-Sulfat mit $\frac{1}{4}$ % Cinchonidinsulfat verrieben. . . . .	3,75	5,80				
Je 5 C.C. mit je 0,00125 Cinchonidinsulfat gebrauchen. . . . .	3,75	5,80				
	3,75	5,85				
Durchschnittl.	3,75	5,82	0,44	0,56	0,35	0,44
<b>Versuch 17.</b> NrlCh-Sulfat mit $\frac{1}{2}$ % Cinchonidinsulfat verrieben. . . . .	4,05	6,10				
Je 5 C.C. mit je 0,0025 Cinchonidinsulfat gebrauchen. . . . .	4,05	6,10				
	4,10	6,17				
	4,05	6,15				
Durchschnittl.	4,06	6,13	0,75	0,87	0,30	0,34
<b>Versuch 18.</b> NrlCh-Sulfat mit 1 % Cinchonidinsulfat verrieben. . . . . a	5,00	7,50				
	5,00	7,45				
	4,95	7,50				
{ a) mit Wasser von 15°C. digerirt, b) mit Wasser von 60°C. c) mit Wasser von 80°C. (b u. c vord. Filtriren auf 15°C. abgek.) } Dschn.	4,98	7,48	1,67	2,22	0,33	0,44
Je 5 C.C. mit je 0,005 Cinchonidinsulf. gebrauchen b	5,02	7,50				
	4,95	7,50				
	5,00	7,50				
Dschn.	4,99	7,50	1,68	2,24	0,33	0,44
c	5,00	7,50				
	5,05	7,53				
	5,00	7,50				
Dschn.	5,01	7,51	1,70	2,25	0,34	0,45

**III. Versuchsreihe.** Nach den Resultaten der Versuche 1 — 18 erübrigt nur noch die Beweisführung, dass Hesse's Probe für solche Nachweise, wie sie hier geliefert sind, vollkommen im Stiche lässt. Man stelle 4 Verreibungen von chem. reinem Chininsulfat mit Cinchonidinsulfat her, wie bei den Versuchen 15 bis 18 angegeben und bereite daraus Wasserauszüge genau nach Hesses Recept (im Verhältniss von 1:20). Mit diesen Lösungen führe man nun einerseits die Hesse'sche Probe aus, andererseits benütze man je 5 C.C. derselben (auf 15° C. gestellt) zur genauen Ammoniakprobe (resp. Titrirung).

	Hesse's Probe <sup>1</sup>	Verbraucht C. C. Ak von 0,92 zu 5 C. C. Chininausz.	Mehrver- brauch an C. C. Ak von 0,92	Je 1 Millig. Cinchoni- dinsulfat erforderten C. C. Ak 0,92
<b>Versuch 19.</b> Normalchin- auszug (1 à 20) . . . (Titrestellung d. Ak-Liquors)	selbstver- ständlich keine Reaction	3,30 3,30	—	—
<b>Versuch 20.</b> NrlCh-Sul- fat + $\frac{1}{10}\%$ Cinchoni- dinsulfat . . . . . Je 5 C. C. mit 0,00025 Cinchonidinsulfat .	nach 2 Ta- gen noch klare Aetherschichte ohne alle Krystalle	3,40 } 3,40 }	0,10	0,40
<b>Versuch 21.</b> NrlCh-Sulfat + $\frac{1}{4}\%$ Cinchonidsul. Je 5 C. C. mit 0,000625 Cinchonidinsulfat .	nach 2 Ta- gen keiner- lei Krystalle sichtbar	3,55 } 3,55 }	0,25	0,40
<b>Versuch 22.</b> NrlCh-Sulfat + $\frac{1}{2}\%$ Cinchonidsulf. Je 5 C. C. mit 0,00125 Cinchonidinsulfat .	nach 2 Ta- gen noch ohne Krystalle	3,70 } 3,70 }	0,40	0,32
<b>Versuch 23.</b> NrlCh-Sulfat + 1% Cinchnid.-Sulf. Je 5 C. C. mit 0,0025 Cin- chonidinsulfat . . .	nach 2 Ta- gen noch keine Krystalle	4,10 } 4,05 }	0,77	0,30

Die Ammoniakprobe giebt also noch einen beträchtlichen Aus-  
schlag (mit quantitativem Ergebniss) wo die Aetherausschütt-  
lung der Lösungen nach Hesse absolut resultatlos bleiben, allein  
trotz solcher Beweise, wie die Vorstehenden, die in anderer Anordnung  
auch bereits aus meiner früheren Abhandlung ersichtlich sind, besteht  
Hesse dreist auf der Behauptung, seine Probe könne noch Cinchonidin  
im Chininsulfat diagnosticiren, wo die Ammoniakprobe gänzlich fehl-  
schlage. Da das directe Experiment Jedermann **von dem**  
**Gegentheile** überzeugen muss, so versucht Hesse nun die neue  
Erklärung, das Cinchonidin sei unter Umständen im Chininsulfat  
„latent gebunden“ und könne deshalb der Ammoniakprobe entgehen,

1) Der verwendete Aether war ein wiederholt rectificirtes Präparat. Die  
Ausschüttung damit wurde in langen engen Reagensgläsern mit Theil-  
strichen für 5 + 1 C. C. vorgenommen; eine andere Bezeichnung kann ich für  
diese Röhren nicht finden, obschon es Hesse für „absurd“ erklärt, dass ich darin  
keine eigenthümlichen „Chininometer“ erkennen kann.

es ist aber doch einleuchtend, dass, wenn an der Geschichte von dem „latenten Cinchonidin“ (vielleicht entpuppt sich daraus noch ein neues Alkaloid?) wirklich etwas Wahres wäre, dieser Einwand mindestens ebenso gegen die Hesse'sche Probe sprechen müsste, welche sich ja ebenfalls auf Chininsulfatwasserauszüge stützt! — Krystallisirt man grössere Mengen von Cinchonidinsulfat mit Chininsulfat zusammen, so resultiren allerdings Doppelsalze bei der Alkaloide (das Cinchonidinsulfat krystallisirt gewissermassen in das Chininsulfat hinein) und ist es auch nicht möglich aus solchen Salzen sämmtliches Cinchonidin durch einmaliges Extrahiren mit der 10 — 20fachen Menge Wasser auszuziehen; allein werden solche Verbindungen im Verhältniss der Ammoniakprobe (1 à 10) mit Wasser verrieben; so bleiben die Auszüge auf Zusatz von Ammoniak (5 C. C. pro 5 C. C. Ak 0,92, oder 7 C. C. 0,96) stets ganz milchig trübe, und geben die Verunreinigung also sehr intensiv zu erkennen. In diesen Fällen zeigt auch schon die alte Liebig'sche Probe (wobei die ganze Substanz mit Aether und Ammoniak ausgeschüttelt wird) das Cinchonidin deutlich an und ist hierbei jedenfalls sicherer als die Hesse'sche Veränderung. Warum überhaupt aus Chininsulfat mit 9 — 13 % Cinchonidinsulfat von dem Letzteren durch Zerreiben der Substanz mit der 10fachen Menge Wasser Nichts in Lösung gehen soll, ist ganz unverständlich, da es 7mal löslicher ist als schwefelsaures Chinin; — und dass, wenn einmal auch nur Spuren davon in den Auszug gelangt sind, solche durch meine Probe aufs Schärfste nachzuweisen sind, geht doch wahrlich aus den vorstehenden Versuchen unzweifelhaft hervor! — Hesse will seine Erfindung von dem Chininsulfat mit 13 % „latent“ gebundenem Cinchonidinsulfat durch eine neue „optische“ Probe erzielt haben. Da diese Probe aber ebenfalls noch „latent“, d. h. bis jetzt unbekannt ist, so ist eine solche Beweisführung zunächst werthlos; — möglicherweise liegt eine optische Täuschung zu Grunde.

Wir verdanken Oudemanns bereits ganz fein ausgearbeitete optische Bestimmungsmethoden für Chinaalkaloidgemische und dürfte an denselben Nichts zu „verbessern“ sein. Derartige analytische Wege sind aber nur für sehr geübte Hände und können kaum zu Handelsproben empfohlen werden. Es ist unstreitig, dass unter einzelnen Chininsulfaten diejenigen am besten sind, welche, unter ganz gleichen Verhältnissen beobachtet, am meisten

links drehen, gleichwohl dürfte es schwer halten, Verunreinigung im schwefelsauren Chinin mit Cinchonin, Chinidin und namentlich mit dem links drehenden Cinchonidin scharf zu bestimmen, wenn es sich nur um  $1\frac{1}{2}$ , 1% dieser Alkaloïdsulfate oder **darunter** handelt.

Officinelle Proben müssen so construirt sein, dass sie von allen Droguisten, Apothekern und Medicinalbeamten **gleichmässig** zuverlässig und scharf vorgenommen werden und bezüglich des Resultates keinerlei Zweifel oder Missverständnisse aufkommen lassen können!

Ueber die verschiedenen Möglichkeiten, welche bei dem Hesseschen Verfahren zu Irrthümern und falscher Beurtheilung führen können, habe ich schon in meiner ersten Abhandlung eingehend gesprochen. Hesse vermeint, diese Bedenken mit seiner Erwiderung beseitigt zu haben, muss aber selbst zugeben, dass z. B. das jede Beobachtung illusorisch machende Gelatiniren der Aetherschichten bei manchen Aethersorten des Handels und der Apotheken<sup>1</sup> vorkommen kann, und in der That war es mir auch in mehreren Fällen möglich, falsche Urtheile über Chininsulfate, welche man nach Hesse als nicht probehaltig befunden haben wollte, direct auf Täuschungen dieser Art zurückzuführen. Wenn in Hesse's Probe auch nur in irgend **einer** Hinsicht eine nachweisbare Verbesserung gegenüber der Ammoniakprobe läge, würde ich nicht anstehen, seine Methode selbst zu empfehlen; da aber bei derselben

- 1) Irrthümer und Täuschungen keineswegs ausgeschlossen sind,
- 2) eine sofort erkennbare zweifellose Endreaction nicht besteht, und
- 3) eine auch nur annähernd modifirbare quantitative Schätzung unmöglich ist,

---

1) Als Ursache des Gelatinirens der Chininätherschichten sieht Hesse den etwaigen Gehalt des officinellen Aethers an Schwefligersäure an. Es ist möglich, dass dies in einzelnen Fällen der Grund sein kann, aber es ist offenbar nicht die ausschliessliche Ursache dieses gewichtigen Missstandes. Ich habe wiederholt gefunden, dass derselbe auch bei Aether, welcher allen Anforderungen der Pharmacopöe (also auch bezüglich der Freiheit vom  $\text{SO}^2$  oder  $\text{SO}^3$ ) entspricht, und zwar bei **sehr reinem** Chininsulfat eintreten kann. Wenn dies Hesse wirklich noch nicht beobachten konnte, trotz seiner 500 Prüfungen, so war daran wohl nur der Zufall schuld, dass er stets gleichmässigen und ganz reinen Aether zur Hand hatte.

bei der officinellen Ammoniakprobe dagegen

- 1) eine falsche, ungerechte Beurtheilung nicht vorkommen kann,
- 2) die Endreaction alsbald bei Anstellung der Probe unanfechtbar eintritt, und
- 3) in der Methode selbst (wie Oben gezeigt) die Möglichkeit liegt, Anwesenheit von Nebenalkaloïden sogar unterhalb 1 % noch annähernd quantitativ nachzuweisen und in dieser Weise noch zwischen verschiedenen probehaltigen Präparaten scharfe Vergleiche anzustellen,

so ist wahrlich nicht einzusehen, warum diese eingebürgerte Methode nicht mehr genügen soll! Hesse's persönlicher Drang und Wunsch seinerseits, à tout prix eine eigene neue Probe in die Welt setzen zu wollen (womit nebenbei sonstige Reclame getrieben werden soll), dürfte doch für die rein objectiven maassgebenden Beurtheiler nicht bestimmend wirken.

Wie ich schon früher ausführlich erörterte, muss für eine officinelle Chininsulfatprobe auf Nebenalkaloïde eine bestimmte Grenze **mit klarem Maassstab** gestellt sein, welche vernünftigerweise gefordert werden darf und darum auch gefordert werden muss. Für den practischen Arzt und die Heilungsbedürftigen ist es durchaus irrelevant, ob und wenn das in den Apotheken verabreichte Chinin einen zulässigen Maximalgehalt von 1 % an einem oder dem anderen der jedenfalls sehr ähnlich wirkenden Nebenalkaloïde enthält, und einen solchen Gehalt zeigt die Ammoniakprobe deutlich (an ihrer jetzigen Grenze), Hesse's Methode aber theils gar nicht, theils erst nach längerer Zeit an. Die Bemessung des inneren Werthes und zugleich der Wirksamkeit des Chinins hängt von einem **ganz anderen Umstande** ab, dem früher (d. Arch. Bd. XIII. pag. 201 — 205) geschilderten wechselnden Gehalte an Krystallwasser und mechanischer Feuchtigkeit, der öfters nach vielen Procenten schwankt. Ich habe deshalb vorgeschlagen, entweder das constante Chininsulfat mit 2 Aequival. Krystallwasser officinell zu machen, was auch Professor van der Burg in Leyden gleichzeitig (ganz unabhängig von mir) empfohlen hat, oder doch wenigstens für das jetzt gebräuchliche schwefelsaure Chinin nur einen Maximalgehalt von 14,6 % bei 115° C. verjagbaren Wassers zuzulassen. Hesse zollt dieser Ansicht keinen Beifall und tritt für hochgewässertes Chinin in die Schranken. Er nennt ein Chininsulfat

mit 11 % Krystallwasser, das die Ammoniakprobe hält, „sogenanntes“ gutes Chinin und ich glaube, Aerzte und Patienten würden ihm gewiss noch weitergehend beistimmen und zu berechnen verstehen, dass ein derartiges Präparat in der That auch weit mehr werth **ist** und ergiebiger wirkt, als ein solches mit 16—18 Procent Wasser. Wünscht der Arzt Wasserbehandlung neben Chinin, so kann er dem Kranken billigere Wege zeigen; — die Heilkraft und der Geldwerth eines Chininsulfates hängen **in erster Linie** von seinem Procentgehalte an reinem Alkaloid (Chinin) ab!

Ich resumire daher meine früheren und obigen Auseinandersetzungen dahin:

I. Man verlange bei der Werthbemessung eines käuflichen Chinin. sulfuric. **vor Allem**, dass es mindestens  $74\frac{1}{4}$  Procent reines wasserfreies Chinin (bei  $115^{\circ}$  C. getrocknet) enthalte. Entweder lasse man diesen Gehalt direct bestimmen, oder nehme die einfachere, regelrechte Austrocknung bis  $115^{\circ}$  C. (wie a. a. O. pag. 205 beschrieben) vor und gestatte hierbei nur einen Maximalgewichtsverlust bis 14,6 Procent.

II. Die Prüfung auf Nebenalkaloïde ist (präcise gefasst) auszuführen, wie folgt: Man verbringe 2 g. des fraglichen Präparates, fein zerrieben, in eine kleine Flasche, setze 20 g. lauwarmes destillirtes Wasser zu, verschliesse das Gefäss mit einem Stopfen und schüttele öfters kräftig um. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde stelle man die Flasche in ein Becken mit **kaltem** Brunnenwasser und filtrire den Inhalt, wenn er die Normaltemperatur von  $15^{\circ}$  C. auf einem eingesteckten Thermometer angiebt<sup>1</sup>, nach wiederholtem Schütteln durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrate giesse man genau 5 C.C. in einen in zehntel C.C. getheilten 10 C.C. Cylinder<sup>2</sup>, füge 3 C. C. starken Ammoniak-

1)  $\frac{1}{2}^{\circ}$  C. über oder unter der Normaltemperatur von  $15^{\circ}$  C. hat keinen deutlichen Einfluss, daher das Einstellen auf die Normaltemperatur nicht so ängstlich gehandhabt zu werden braucht. Der Verbrauch an Chinin für die Probe ist ganz geringfügig, da man das auf dem Filter verbleibende Präparat wieder lufttrocken machen und dispensiren kann.

2) Solche Cylinder sind in allen grösseren Handlungen chem. und pharmaceutischer Apparate vorrätzig und können in pharmac. Laboratorien für die verschiedensten Zwecke nützlich sein.



liquor<sup>1</sup> von 0,92 sp. G. zu, verschliesse das Gefäss mit dem Finger und schwenke einmal um. Zu dem meist noch trüben Gemische setze man nun tropfenweise weiteren Ammoniakliquor unter jedesmaligem einmaligen Umschwenken, bis vollkommene Klarheit eintritt (d. h. die letzte Spur von Färbung verschwindet, was auf den Tropfen genau zu treffen ist). Es darf hierzu im Ganzen **höchstens** 5 C. C. des Ammoniakliquors von 0,92 sp. Gew. nöthig sein.

Mit diesen beiden reellen und concisen Ansprüchen an ein officinelles Chininsulfat ist vom practisch pharmacologischen Gesichtspunkte, der hierbei allein maassgebend sein kann, ein vollkommenes Genüge geleistet.<sup>2</sup>

Im Novemberheft dieses Archivs (pag. 369) findet sich noch die Notiz:

„O. Hesse hält seine frühere Angabe, dass chem. reines Chininsulfat mit 8 Moleculen, = 16,17 % Wasser krystallisirt, aufrecht. Unverwittertes Chininsulfat mit weniger Wasser deutet sofort auf eine Beimischung von Cinchonidinsulfat, welches mit nur 6 H<sup>2</sup>O krystallisirt.“

Man vergleiche hiergegen meine Ausführungen pag. 202 — 204 im Märzhefte dieses Archivs. Ich habe dort ausdrücklich eingeräumt, dass Chininsulfate mit mehr als 7 Mol. H<sup>2</sup>O existiren können, zugleich aber betont, dass diese Frage wesentlich eine practische und nicht als Formelfrage aufzufassen sei. Es ist nicht möglich, das sehr voluminöse Chininsulfat des Handels practisch so zu trocknen, dass es ohne bereits beginnende Verwitterung ganz von anhängender Feuchtigkeit frei ist. Mit Recht kann und muss jedoch verlangt werden, dass der Handelswaare keine mechanische Feuchtigkeit anhänge! Die Erfahrung von einem halben Jahrhundert hat aber gelehrt, dass gutes, von mechanischer Feuchtigkeit freies Chinin des Handels nicht mehr als 14 — 14,6 % bei 115° C. verliert, was der For-

---

1) Hat man nur den bisher officinellen schwächeren Ammoniakliquor von 0,96 zur Verfügung, so kann derselbe ebenfalls dienen. Man hat dann auf 5 C. C. Chininauszug zuerst 5 C. C. des schwachen Liquors zuzusetzen und einen Maximalverbrauch von rot. 7 C. C. desselben als lässig anzusehen.

2) Selbstverständlich wird eine vorgängige allgemeine Prüfung auf Fremdkörper (betrügerische Verfälschung mit MgO, Salicylsäure, schwefelsaures Ammoniak etc.) vorausgesetzt.

mel mit  $7\text{H}^2\text{O}$  entspricht. Bei höher gewässerter Handelswaare kann meist mit Leichtigkeit (durch rasches Pressen zwischen Filtrirpapier) constatirt werden, dass dieses Plus von Wasser nicht von Krystallwasser, sondern von anhängendem Wasser herrührt. Ich beharre daher auf m. Vorschläge, als Maximum des zulässigen Trockenverlustes  $14,6\%$  festzuhalten. Die Gestattung von  $16\%$  würde nur bewirken, dass die 2te Hand des Handels es unter Umständen der Mühe werth halten kann, gut trockenes Handelschinin (das in den seltensten Fällen über  $14\frac{1}{2}\%$  Wasser abgiebt) durch vorsichtiges Besprengen auf  $16\%$  und mehr zu wässern, — ein Vorkommniss, das ich in der That unlängst constatiren konnte. Hesse's Insistiren auf den  $16,17\%$  Wasser entspricht also sicher nicht dem Zwecke, diese pharmacologische Frage real zu lösen.

Wenn Hesse ferner geltend machen will, dass ein Chininsulfat mit weniger als  $16\%$   $\text{H}^2\text{O}$  sofort auf eine mögliche „Beimischung“ von Cinchonidinsulfat hinweise, so ist dies durchaus irrelevant. Durch vorstehende Mittheilungen glaube ich doch endlich zur Genüge bewiesen zu haben, dass ein schwefelsaures Chinin, welches die Ammoniakprobe (in den angegebenen Verhältnissen) hält, höchstens  $1\%$  Cinchonidinsulfat enthalten kann; — und dass dieses  $1\%$  in einem fraglichen Chininsulfat einen Mindergehalt an Krystallwasser von  $1\frac{1}{2}$ ,  $2\%$  und mehr veranlassen kann und soll, wird Niemand im Ernste glauben.

Frankfurt a. M., den 1. December 1880.

## B. Monatsbericht.

**Ist ein Zusatz von Salicylsäure zu Wein und Bier polizeilich zu verbieten und strafrechtlich zu ahnden?**

Apotheker A. Huber hatte sich dieses Thema zu einem Vortrage, gehalten in der Jahresversammlung des schweizerischen Apothekervereins, gewählt und leitete denselben mit einem Ausspruche von Justus Liebig von Jahre 1853 ein: „Die Natur erzeugt einen Wein; es ist immer der Mensch, der ihn fabricirt, der durch die künstlichen Mittel der sogen. Veredlung die Naturkräfte nach seinen Zwecken lenkt und wirken lässt. Ich bin überzeugt, dass in einem Menschenalter in schlechten Jahrgängen die Verbesserung des Mostes durch Zucker längs des ganzen Rheines ganz allge-

mein im Gebrauche sein wird und unsere Nachkommen über die Bedenklichkeiten und Einwürfe ihrer Verfahren nur lächeln werden.“ Liebig's weit aussehender Geist hat viele Dinge richtig vorausgesagt, er wird — zur Zeit darf man wohl noch sagen leider — auch in diesem Falle recht behalten. Und hätte Liebig die Salicylsäure schon gekannt, so würde er, wie dem Zusatz von Zucker zu schlechtem Most, sicherlich auch der Salicylsäure als Conservierungsmittel das Wort geredet haben.

Verf. kommt, nachdem er in seinem sehr interessanten Vortrage die Meinung von der angeblichen Schädlichkeit der Salicylsäure auf Grund vieler exacter Versuche widerlegt und ferner darauf hingewiesen hat, dass wie gegenwärtig eine Bewegung gegen die Salicylirung der Weine und Biere Platz hat, eine solche im 15. Jahrhundert gegen das Schwefeln des Weins herrschte, zu folgenden Schlüssen: Da 1) ein in den natürlichen Schranken sich bewogender Zusatz von Salicylsäure zu Bier und Wein keine gesundheitsschädlichen Folgen haben kann, wenigstens keine schwerer wiegenden, als das erlaubte Schwefeln; da 2) eine Beimengung von unschädlichen Stoffen zum Zwecke der Conservirung der Nahrungsmittel deren Verbesserung erzielt, jedenfalls aber nicht als Verfälschung betrachtet werden kann — so kann das Salicyliren von Getränken nicht polizeilich verboten und strafrechtlich geahndet werden. Eine Verheimlichung des Zusatzes von Salicylsäure in betrügerischer Absicht, ausgeübt vom Verkäufer dem Käufer gegenüber, ist eine Sache civilrechtlicher Natur. (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., 1880. No. 39 — 40.*) G. H.

**Ueber optische Milchprüfer** schreibt Dr. E. Geissler Folgendes: Das Bestreben, den Bestandtheil der Milch, welcher als der werthvollste angesehen wird, und welcher derselben dabei am leichtesten zu entziehen ist, das MilCHFett, möglichst rasch zu bestimmen, hat zur Construction zahlreicher Apparate geführt und nehmen unter denselben insbesondere die optischen Milchprüfer eine hervorragende Stelle ein. So verschieden die letzteren nun in Art und Aussehen sind, das Princip, auf welchen sie beruhen, ist bei allen das gleiche. Dieses Princip ist, dass eine Milch um so undurchsichtiger sei, je mehr sie Fettbestandtheile enthalte und dass das Fett allein die Undurchsichtigkeit der Milch verursache. Dies ist nun aber gar nicht der Fall. Auch das Casein, das nach neueren Untersuchungen nicht in Lösung, sondern in aufgequollenem Zustande sich in der Milch befindet, trägt seinen Theil zur Undurchsichtigkeit der Milch bei, ausserdem aber und hierin liegt der Schwerpunkt, sind die Milchkügelchen in der Milch nicht gleich gross, ihr Durchmesser variirt von 0,01 mm. bis 0,0016 mm. und in Folge dessen können 2 Sorten Milch von ganz gleichem Fettgehalte, von denen aber in der einen mehr grosse, in der andern

mehr kleine Fettkügelchen sich befinden, eine ganz verschiedene Durchsichtigkeit zeigen.

Diese Thatsachen sind längst bekannt und es läge keine Veranlassung vor, dieselben nochmals zu erwähnen, wenn nicht abermals ein neuer optischer Milchprüfer aufgetaucht wäre und empfohlen würde. Es ist dies der „neue optische Milchprüfer“ von Gebrüder Mittelstrass in Magdeburg.

Prof. Maercker, welcher dieses Instrument prüfte, erhielt bei seinen Bestimmungen mit demselben Differenzen von  $-0,3$  bis  $+0,3$  Proc., also insgesamt solche von  $0,6$  Proc., im Fettgehalt gegenüber der chemischen Analyse; zwar nicht bei Untersuchung ein und derselben Milchprobe, sondern bei verschiedenen, doch da man bei Anwendung des Apparates ohne gleichzeitige chemische Analyse nie wissen kann, ob  $-0,3$  oder  $+0,3$  Proc. gefunden worden sind, so bessert dies nur wenig, insbesondere noch, wenn man bedenkt, dass diese Abweichungen bei so einem geübten und erfahrenen Arbeiter wie Prof. Maercker vorkamen. Dabei gelten diese Resultate nur für frische, wenige Stunden alte Milch, bei Untersuchung länger gestandener, im Aufrahmen begriffener Milch, fallen dieselben weit ungenügender und in der Regel viel zu niedrig aus. Letztere Milch aber, oder wenigstens mit derselben gemischte frische Milch gelangt vorzugsweise auf den Markt der Städte, nämlich Mittag- und Abendmilch des vorhergehenden Tages mit Morgenmilch desselben Tages, bei grösseren Entfernungen auch wohl nur Milch des vorhergehenden Tages. Endlich rahmt bekanntermaassen verdünnte Milch, zu deren Erkennung ja der Apparat speciell bestimmt ist, weit schneller auf als unverdünnte.

Solche Leistungen empfehlen diesen neuen optischen Milchprüfer ebenso wenig wie alle anderen optischen Milchprüfer, vor welchen ersterer in der Construction übrigens etwas voraus haben mag, zur Controle der Marktmilch und zur annähernden Fettbestimmung in der Milch.

Eine schnelle Fettbestimmung, welche der Wahrheit wenigstens nahe kommt, dabei vom Alter der Milch, von der Beleuchtung, von der grösseren oder geringeren Lichtempfindlichkeit und Schärfe des Auges des Experimentirenden und dergleichen mehr ganz unabhängig ist, ist bis jetzt nur die mittelst des Lactobutyrometers möglich. Vollständig genaue Fettbestimmungen aber lassen sich nur durch die chemische Analyse erzielen. (*Pharm. Centralh.* 1880. No. 43.) G. H.

**Couleur oder Farbmalz?** Die Frage, ob ein Bier mit Couleur oder Farbmalz gefärbt ist, lässt sich nach Griessmayer sehr leicht und sicher in folgender Weise entscheiden. Wenn man ein dunkles Bier mit dem doppelten Volumen krystallisirten schwefelsauren Ammons und dem dreifachen Volumen stärksten Alkohols schüttelt, so wird dasselbe, wenn es mit Farbmalz

gefärbt ist, beim Absitzen entfärbt und auf dem Boden befindet sich ein dunkelbrauner bis dunkelschwarzer Niederschlag, je nachdem lichter oder dunkel gebranntes Farbmalz in Verwendung gekommen war. Ist das Bier dagegen mit Couleur gefärbt, so wird es bei gleicher Behandlung nicht entfärbt, sondern bleibt braun und der entstandene Niederschlag ist grau oder höchstens braun. *G. H.*

**Ueber zwei neue Anästhetica.** — Aus den zahlreichen Untersuchungen, die seit der practischen Anwendung des Chloroforms über die demselben nahestehenden Verbindungen angestellt wurden, ging die interessante Thatsache hervor, dass die meisten Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben aus der Fettreihe eine mehr oder weniger anästhesirende Wirkung besitzen. Von den nach dieser Richtung hin geprüften Substanzen haben ausser dem Chloralhydrat bis jetzt nur wenige eine nennenswerthe therapeutische Anwendung gefunden; dieses, das Chloralhydrat, gab indess nebenbei noch zur Erörterung einer Frage von höchster theoretischer Bedeutung Veranlassung. Liebreich stellte bekanntlich die Ansicht auf, dass das Chloral, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten in Chloroform und Ameisensäure spaltet, dieselbe Umsetzung auch im alkalischen Blute erleide, und dadurch eine protrahirte Chloroformwirkung zu Stande komme; diese seine Theorie der Componenten-Wirkung stellte er später nicht nur für das Chloral, sondern für alle die  $\text{Cl}^3$ -Gruppe, also den Chloroform-Componenten, enthaltenden Verbindungen auf. Gegen diese Anschauung sprachen die vielseitig angestellten Untersuchungen, nach welchen man nicht im Stande war, weder im Blute noch in der Expirationsluft, noch im Harn chloralisirter Menschen und Thiere Chloroform nachzuweisen; es sprachen dagegen auch in theoretischer Beziehung die chlorürten Substitutionsverbindungen der Fettgruppe, welche alle eine chloroformähnliche Wirkung zu äussern im Stande sind, ohne sich in solches zu spalten.

E. Tauber zeigt die Unhaltbarkeit der Liebreich'schen Anschauungen von Neuem an zwei Verbindungen, die zwar schon länger bekannt, aber als Anästhetika bisher nicht genug gewürdigt worden sind. Es sind dies das Monochloräthylidenchlorid (Methylchloroform)  $\text{CH}^3 - \text{CCl}^2$ , und das demselben isomere Monochloräthylenchlorid  $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHCl}^2$ . Das erstere ist eine dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,372 spec. Gew. und siedet bei  $75^\circ \text{C}$ ., das letztere riecht gleichfalls dem Chloroform ähnlich, hat ein spec. Gew. von 1,422 und siedet bei  $115^\circ \text{C}$ . Verf. hat mit beiden Verbindungen zahlreiche Versuche an Thieren (mit dem Methylchloroform auch einmal an sich selbst) angestellt und glaubt besonders das Monochloräthylenchlorid, was eine prompt eintretende Anästhesie ohne alle üblen Neben- und Nach-

wirkungen hervorruft, dem Interesse der Chirurgen voll empfehlen zu dürfen. (*Vom Herrn Verf. als Separat-Abdruck einges.*)  
G. H.

**Antifebrile Wirkung der Dihydroxybenzole.** — L. Brieger ist bei seinen Versuchen über das physiologische Verhalten der Dihydroxybenzole zu dem Ergebniss gelangt, dass allen drei Gliedern dieser Gruppe, dem Brenzcatechin, Hydrochinon und Resorcin in absteigender Linie sowohl antifermentative, als auch toxische Eigenschaften zukommen. Die Erfahrung, dass antifermentative und antipyretische Wirkung Hand in Hand gehen, wies darauf hin, auch ihr antipyretisches Verhalten zu prüfen und hat Verf. dahingehende Versuche angestellt; Brenzcatechin wurde wegen seiner bekannten starken toxischen Eigenschaften, sehr ähnlich dem Phenol, nicht mit in den Kreis der Untersuchung gezogen. — Bezüglich des Resorcin kommt Verf. zu der inzwischen auch von anderer Seite bestätigten Ansicht, dass es die Hoffnung, die man auf dasselbe als höchst beachtenswerthes antifebriles Mittel setzte, nicht erfüllt hat. Es müssen ziemlich grosse Dosen (1,5 bis 2,0 g.) gegeben werden, die Herabsetzung der Temperatur ist nur von kurzer Dauer und nicht selten von unangenehmen Neben- und Nachwirkungen begleitet. — Viel günstiger verhält sich das Hydrochinon. Schon durch kleine Gaben (0,2 bis 0,6 g.) wird ein promptes Niedergehen der Temperatur erzielt ohne begleitende Excitationerscheinungen und einhergehend mit mässiger Transpiration. Ein Nachtheil jedoch, der beiden Mitteln in gleicher Weise anhaftet, ist die kurze Dauer ihrer antifebrilen Wirkung; dieselbe tritt bei beiden prompt ein, ist aber in kurzer Zeit rauschartig verflogen. Als einen besonderen Vortheil des Hydrochinons betont Verf. noch, dass es, seiner leichten Löslichkeit in Wasser wegen und weil gänzlich frei von ätzenden Eigenschaften, sich zu subcutanen Injectionen vorzüglich eignet. Es ist dies um so wichtiger, als zur Zeit noch Mittel fehlen, welche bei hoch fieberhaften, benommenen Kranken, die weder Schlucken noch Klystiere zurückhalten, subcutan angewendet werden können. Einspritzungen von Hydrochinon schmerzen nicht mehr als jede Wassereinspritzung; nachfolgende Abscedirung hat Verf. niemals gesehen. (*Medic. Centr.-Zeitg.*, 1880. No. 74.) G. H.

**Optische Probe auf Chinidin.** — Die Controverse zwischen Dr. Hager und Dr. Voss „in Sachen Katarrhpillen“ steht dem Archiv der Pharmacie fern, sie hat indessen dazu geführt, dass Dr. Hager eine scharfe optische Probe bekannt macht, um Chinidin von Cinchonidin zu unterscheiden. Die stark verdünnte schwefelsäurehaltige Lösung des fraglichen Alkaloids wird mit Aetzammon in geringem Ueberschuss versetzt und nach 15 Minuten

von der sanft agitirten Mischung ein Tropfen unter dem Mikroskop geprüft. Bei Gegenwart von Chinidin ergaben sich kleine nadelförmige Krystalle, bei Gegenwart von Cinchonidin aber besteht die Fällung aus amorphen, kugelförmigen, durchsichtigen Massen oder Tropfen. Nebenbei bemerkt, fluorescirt auch die schwefelsaure Lösung des Chinidins, die des Cinchonidins aber nicht. (*Pharm. Centralh.*, 1880. No. 45.) G. H.

**Grindpflaster (Emplastr. contra favum).** — Bei der Behandlung des Favus (Kopfgrindes) ist die Entfernung der Haare die nächste Hauptsache. Unter allen dazu angewandten Mitteln hat sich im Krankenhause in Bern, wo Jahr aus Jahr ein viel Grindkranke zur Behandlung kommen, nach Dr. H. Weber ein Pflaster besonders bewährt, wozu die Vorschrift wie folgt lautet:

Rp.: Amyli . . . . .	60,0
Farinae secalis . . . . .	120,0
coque cum	
Aquae fontanae . . . . .	1800,0
ad consist. mucilaginis; adde	
Colophonii . . . . .	250,0
Terchinth. venet. . . . .	60,0
fiat l. a. pasta.	

Das Pflaster, welches bei jedesmaliger Anwendung frisch bereitet werden muss, weil es sehr leicht schimmelt, wird auf Leinwandstreifen gestrichen und den kranken Stellen entsprechend applicirt; bei Ausbreitung des Grindes über die ganze behaarte Kopfhaut muss man auf diese Weise eine förmliche Cabotte bilden. In ein bis zwei Tagen ist das Pflaster hart genug, dass die Streifen mit dem gewünschten Erfolg successive einzeln abgezogen werden können, wobei man nur genau darauf zu achten hat, dass man, um ein Abheben der Galea zu vermeiden, mit dem Daumen der linken Hand die Kopfhaut fest niederdrückt, während man mit der rechten Hand jeweilen möglichst in der Richtung der Haare den Zug ausübt. (*Durch Pharm. Centralh.*, 1880. No. 44.)

G. H.

**Chloralhydrat, in Substanz local angewandt,** empfiehlt Dr. Spörer als ausgezeichnetes Mittel gegen Zahnschmerz und davon ausgehenden halbseitigen Gesichtsschmerz. Man nimmt, seiner Angabe nach, 3—4 Körnchen — circa 5 Centig. — Chloralhydrat, wickelt diese in ein kleines Pfröpfchen Watte (nur um die Körnchen beisammen zu halten), bringt diesen Tampon in die Höhle des cariösen Zahnes und lässt ihn da liegen, bis das Chloralhydrat aufgelöst ist, wobei man den sich ansammelnden Speichel ausspuckt. — Bei cariösen Zähnen des Oberkiefers fixirt

man mit der Fingerspitze oder einem Stäbchen den Tampon so lange in loco affecto, bis das Chloralhydrat aufgelöst ist, wo dann auch, nach wenigen Minuten, der heftigste Zahnschmerz vollständig geschwunden sein wird. (*Durch medic. C.-Zeitg.*, 1880. No. 75.)  
G. H.

### Chemische Untersuchung der Samen von Pinus Cembra.

Die Samen von Pinus Cembra werden von den Bewohnern derjenigen Gegenden, wo diese Pinusart häufig vorkommt (Karpathen, Sibirien) des bedeutenden Fett- und Albumingehaltes wegen als Nahrungsmittel benutzt. N. C. Schuppe in Dorpat hat eine chemische Analyse der Samen ausgeführt; 100 Samen wogen 21,250 g., davon kamen auf die Schale 12,041 g. und auf die Kerne 9,210 g., nur die letzteren wurden zur Analyse verwendet. Dieselbe ergab:

Wasser . . . . .	3,95 %	
Aschensubstanz (1,03 % $P^2O^5$ ) . . . . .	1,34 -	
Fett . . . . .	46,41 -	
Legumin, Globulin . . . . .	3,52 -	} = 0,97 % Stickstoff.
Sonstige in Wasser lösliche Eiweisssubstanzen . . . . .	2,54 -	
In Wasser unlösliche Albuminsubstanz . . . . .	3,00 -	= 0,48 -
In Wasser lösl. stickstofffreie Substanzen (Schleim etc.) . . . . .	3,94 -	
In Alkohol lösliches Harz . . . . .	Spuren	
Zellstoff u. s. w. . . . .	35,30 %	
	<u>100,00 %</u>	

Die Summe der Feuchtigkeit, Asche, des Fettes, der in Wasser löslichen Substanzen und der unlöslichen Albuminkörper macht sonach 64,70 % vom Gewicht der Samen aus, während sich 35,30 % für die in Wasser, Alkohol etc. unlöslichen Bestandtheile der Zellwand (Cellulose) berechnen. (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1880. No. 17.)  
G. H.

**Mittel, das Welken abgeschnittener Pflanzentheile zu verhüten.** — Bekanntlich fangen Pflanzentheile (Zweige mit Blättern, Blüthen) häufig bald, nachdem sie abgeschnitten sind, an, welk zu werden. Nach de Vries tritt diese Erscheinung nur dann ein, wenn das Abschneiden an der Luft geschieht und es nützt in diesem Falle auch das rasch nachfolgende Einstellen in Wasser nichts; sie unterbleibt jedoch, wenn der Schnitt unter Wasser gemacht wird. Auch wenn man die Verdunstung des Schnittstückes und somit die Wasserströmung im Stengel vermindert durch Untertauchen des Schnittstückes unter Wasser und es dann an der Luft abschneidet, tritt nach 1—2 Tagen Welken ein; wenn es andert-



halb Stunden unter Wasser gewesen, welkte es erst nach 3 Tagen; je geringer also die Wasserströmung, desto langsamer tritt das Welken ein.

Es geht daraus hervor, dass die Ursache des Welkens in einer Unterbrechung der Wasserleitung während des Abschneidens in der Luft liegt und dass diese Unterbrechung eine Verminderung der Leitungsfähigkeit des Stengels für Wasser zur Folge hat. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass solche welke Stengel wieder frisch werden, wenn man ihnen eine Anzahl Blätter wegnimmt, und dass Stengel, die vor dem Abschneiden eines Theils der Blätter beraubt worden sind, gar nicht welken, weil dann eine geringere Menge Wasser erforderlich ist. (*Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver.* 1880. No. 28.) G. H.

**Mikroskopische Wasseruntersuchung.** — Den ganz bedeutenden Schwierigkeiten, welche der mikroskopische Nachweis besonders kleiner und neben Massen grösserer gewöhnlicher Infusorien sporadisch in grossen Flüssigkeitsmengen vorhandener Microzoen bietet, sucht A. Certes mit günstigem Erfolg dadurch zu begegnen, dass er etwa ein halbes Promille Osmiumsäure in  $1\frac{1}{2}$  procentiger Lösung zusetzt, wodurch diese Organismen ohne Veränderung ihrer Form getödtet werden und sich bei mehrtägigem Stehen in engen hohen Gefässen am Boden absetzen, so dass alsdann die Hauptmasse der Flüssigkeit abgossen werden kann und in der Regel die Untersuchung eines einzigen Tropfens von dem verbleibenden Bodensatze genügt, um das Gewünschte zu entdecken.

Certes hebt bei dieser Veranlassung auch den grossen Vortheil hervor, welchen für derartige Untersuchungen das Tingiren der Cellulose, Amyloidkörper, der Bewegungsorgane und des Protoplasma der Infusorien darbietet, wozu die Einführung von Picrocarmin, Methylgrün, Eosin, Hämatoxylin und besonders des Pariser Violett am besten in schwach glycerinhaltiger Lösung sich empfiehlt. (*Comptes rendus.* 1879.) Dr. G. V.

**Löslichkeit des Chlors in Salzsäure.** — Berthelot fand, dass concentrirte wässrige Salzsäure, welche also etwa ein Drittel ihres Gewichts Chlorwasserstoff enthält, beiläufig dreimal soviel Chlorgas zu absorbiren vermag, als Wasser von gleicher Temperatur, nämlich nahezu 12 g. per Liter. Die bei dieser Absorption freier werdende Wärmemenge beträgt auf die Gewichtseinheit Chlor berechnet das Dreifache von derjenigen, welche bei der Absorption des letzteren durch Wasser auftritt. Hieraus schliesst Berthelot auf die Existenz eines Dreifachchlorwasserstoffs und wird in dieser Annahme bestärkt durch das Vorhandensein analoger Verbindungen. Es ist bekannt, dass Einfachchlorjod durch Aufnahme von zwei weiteren Chloratomen in Dreifachchlorjod überzugehen vermag, dass

Jodkalium noch zwei Atome Jodgas aufnehmen und damit Dreifachjodkalium bilden kann, dass sich Bromkalium genau ebenso zu Brom verhält und wir wissen ja auch längst, dass concentrirte Lösungen von Bromwasserstoff noch Brom, von Jodwasserstoff noch Jod aufnehmen und dass das schon bei gewöhnlicher Temperatur sich so leicht zersetzende Jodwasserstoffgas mit mehr Jod einen flüssigen Mehrfachjodwasserstoff bildet, Verbindungen, welche an die verschiedenen Phosphor- und Arsenwasserstoffe, an die Mehrfachschwefelwasserstoffe und an die Wasserstoffperoxyde erinnern. Alle diese Körper scheinen sich in gleicher Weise durch Anhäufung des negativen Elementes in Wasserstoffverbindungen nach dem Gesetz der multiplen Proportionen zu bilden. (*Journal de Pharm. et de Chimie.* 1880. pag 195.)

Dr. G. V.

**Wechselseitige Ersetzung der Halogene.** — Der unermüdliche und geistreiche Arbeiter auf dem Gebiete der physikalischen, speciell der Thermochemie M. Berthelot kommt im Verfolg von Arbeiten, deren Zweck in der Ueberschrift angedeutet ist, zu dem Schlusse, dass die Substitution von Jod an die Stelle von Brom à priori in allen Fällen möglich ist, in denen die bei der Bildung der secundären Verbindungen freiwerdende Wärmemenge grösser ist, als die bei der directen Substitution latentwerdende; sie würde dann stattfinden gemäss den Beziehungen, welche durch den Dissociationsgrad der secundären Verbindungen bestimmt werden. Ferner wäre vorbezeichnete Substitution möglich, wenn die Temperatur bis zu dem Dissociationspunkt der betreffenden Chlor-Brom- oder Jodmetalle gesteigert würde, weil alsdann das zur activen Substitution bestimmte Halogen auf eine bestimmte Menge freien Metalls wirken kann, wobei vorausgesetzt wird, dass das substituierende Halogen alsbald nach seiner Verdrängung überhaupt entfernt werden, somit bei der später erfolgenden Abkühlung nicht mehr in der Lage sein könne, wieder seine ursprüngliche Verbindung einzugehen. Beim directen Versuch trat diese Substitution bei einer Temperatur von 400° weder ein zwischen Chlorkalium und Brom, noch zwischen Bromkalium und Jod, wohl eben deswegen, weil die Bedingung der Hinwegnahme des zur Ausscheidung bestimmten antagonistischen Halogens nicht erfüllt werden konnte. (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris.* T. XXXIV. No. 2. pag. 75.)

Dr. G. V.

**Silbertrioxyd.** — Bei der Electrolyse des Silbernitrats entsteht eine Silberverbindung in Form grosser dunkelgefärbter Nadeln von metallartigem Aussehen, welche schon in der Flüssigkeit selbst, noch rascher ausserhalb derselben unter Sauerstoffverlust zu einem amorphen schwarzen Pulver zerfallen. Bislang betrachtete man diesen Körper als eine Verbindung von Silberoxyd mit Silbernitrat. Nach

Untersuchungen von Berthelot ist derselbe aufzufassen als das Silbersalz einer Nitro-Argento-Säure, eine der Phosphomolybdänsäure analog zusammengesetzte Säure, deren hier in Frage kommendem Silbersalz Berthelot die Zusammensetzung ( $4\text{Ag}^2\text{O}^3\text{N}^2\text{O}^5$ ),  $\text{Ag}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$  giebt und deren erste nähere Componente er als Silbertrioxyd bezeichnet. (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris. T. XXXIV. No. 3. pag. 138.*) Dr. G. V.

**Wasserstofftrioxyd.** — Dass Kaliumhypermanganat und Wasserstoffhyperoxyd bei ihrem Zusammenkommen in saurer Lösung beide eine Reduction erfahren, wobei sie ihrem gesammten activen Sauerstoff verlieren, hat Brodie beobachtet und daran verschiedene Theorien über die gegenseitige Polarität der Atome geknüpft. Später fand P. Thénard, dass die Vornahme der Reaction in einer Kältemischung zwar gleichfalls Entfärbung und somit Reduction, jedoch keine Gasentwicklung stattfindet; erst wenn die Temperatur sich wieder bis in die Nähe des Wassergefrierpunkts hebt, entweicht der Sauerstoff unter Aufbrausen.

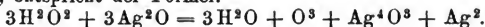
Berthelot hat letzteren Versuch mit den verschiedenartigsten Modificationen wiederholt. Ohne den Leser durch deren vielfach verschlungene Wege und durch die lange Kette daraus gezogener Schlüsse führen zu wollen, sei nur erwähnt, dass Berthelot sich für berechtigt hält, die intermediäre Bildung eines in Wasser löslichen und nur bei ziemlich weit unter Null gelegenen Temperaturen existenzfähigen Wasserstofftrioxydes anzunehmen, welches bei steigender Temperatur in freien Sauerstoff und Wasser zerfällt. Dass Ozon bei dem besprochenen Vorgang eine Rolle spiele, glaubt er aus doppeltem Grunde verneinen zu müssen; einmal würde dessen Entstehung zwei Stoffe erheischen, von welchen der eine noch einmal so viel Sauerstoff abgiebt als der andere, denn  $\text{O}^2 + \text{O} = \text{Oz}$ , während die beiden hier in Frage kommenden Sauerstoff liefernden Verbindungen letzteren in genau gleichen Mengen stellen. Und dann ist Ozon auch bei den niedersten Temperaturen nur spurweise in Wasser löslich, während der bei unserer Reaction entstandene Körper vor seiner Zersetzung durch Wärme sich in beträchtlichen Mengen in Wasser gelöst befindet. Berthelot erinnert schliesslich daran, dass die Annahme eines solchen allerdings nicht isolirbaren Wasserstofftrioxyds auch insofern nicht gewagt erscheine, als die Existenz eines analogen Wasserstofftrisulfürs längst erwiesen sei. (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris. T. XXXIV. No. 3. pag. 140.*) Dr. G. V.

**Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd gegen Silberoxyd und Silber.** — Mit Vorliebe hat man von langeher als ein besonders elegantes Beispiel der Gruppe sogenannter katalytischer Erscheinungen das Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd gegen

Silberoxyd citirt, von welchen beiden Körpern bei gegenseitiger Berührung jener die Hälfte, dieser seinen gesammten Sauerstoff unter Reduction zu metallischem Silber verlieren sollte. Und nun kommt der unerbittliche Forschertrieb eines Berthelot und stört für immer den so lange bestandenen frommen Glauben an den Hergang erwähnter Reaction.

Er giebt zu, dass Silberreduction in gewissem Grade stattfindet, denn beim Behandeln des aus dem Silberoxyd entstandenen Reactionsproductes mit verdünnten Säuren bleibt unanzweifelbares metallisches Silber als unfühbares Pulver zurück, aber er zeigt uns, dass das sich bei der Einwirkung ergebende Volum freien Sauerstoffgases genau gleich ist derjenigen Menge, welche das Wasserstoffhyperoxyd bei seiner Zersetzung für sich allein liefert, vorausgesetzt, dass das zur Einwirkung auf Silberoxyd gelangende Wasserstoffhyperoxyd hinlänglich verdünnt war, um locale Ueberhitzung auszuschliessen, welche schon für sich ein Zerfallen des Silberoxydes in seine Bestandtheile herbeiführen könnte. Man empfindet einiges Befremden über die lange Dauer der seitherigen Anschauungsweise, wenn man erfährt, dass das Volumen des bei der Reaction freiwerdenden Sauerstoffs vollkommen unabhängig ist von der angewendeten Menge Silberoxyd; es ist genau das nämliche, mag man nun 1 Aeq. Wasserstoffsuperoxyd und 1 Aeq. Silberoxyd, oder von letzterem nur  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ , ja selbst nur  $\frac{1}{40}$  Aequivalent benutzt haben.

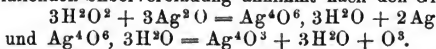
Das Reactionsproduct enthält somit den gesammten Sauerstoff ebenso wie alles Silber des ursprünglich angewandten Silberoxydes, allein die Vertheilung dieser Elemente ist unter dem Einflusse des Wasserstoffhyperoxyds eine andere geworden, so zwar, dass jetzt ein mechanisches durch Schlämmen trennbares Gemenge vorliegt, dessen Silber zu einem Drittel frei und zu zwei Dritteln mit Sauerstoff zu einem Sesquioxid verbunden ist. Der Vorgang, wobei stets die ganze vorhandene Menge des Wasserstoffhyperoxydes zerfällt, entspricht der Formel:



Dieses Silbersesquioxid bildet tiefschwarze, von dem braunen Silberoxyd wohlunterschiedene Flocken. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nach längerer Zeit, beim Erwärmen alsbald unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung gewöhnlicher Silbersalze gelöst. Ebenso geht es auch bei dem vorsichtigsten Trocknen über concentrirter Schwefelsäure unter Sauerstoffabgabe in gewöhnliches Silberoxyd, beim Liegen an der Luft in Silbercarbonat über. Wahrscheinlich ist diese Oxydationsstufe des Silbers identisch mit derjenigen, welche sich bei der Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber und Silberoxyd bildet.

Man wird sich also den Vorgang bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd in der Weise zu erklären

haben, dass man die vorläufige Bildung einer sofort wieder weiter zerfallenden Silberverbindung annimmt nach den Gleichungen:



Die thatsächliche Existenz jenes ersten Zwischenproductes lässt sich beobachten, wenn man bei einer dem Gefrierpunkte nahe liegenden Temperatur zu einer Mischung von Wasserstoffsulphoxyd mit Silbernitrat tropfenweise eine Alkalilösung setzt. Es entsteht hierbei zunächst ohne jede Gasentwicklung ein brauner Niederschlag; einige Secunden später beginnt das Aufbrausen von entweichendem Sauerstoff und die Masse wird zusehends schwarz. Ist Silberoxyd im Ueberschuss vorhanden, so ist der Process damit abgeschlossen, ist dagegen überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd zugegen, so beginnt eine neue Wechselwirkung zwischen Silbersesquioxyd und Wasserstoffhyperoxyd, welche zur Bildung der Verbindung  $\text{Ag}^4\text{O}^6$ ,  $3\text{H}^2\text{O}$  führt, die alsdann nach oben angegebener Gleichung wieder zerfällt und so fort und fort bis zur völligen Zersetzung allen Wasserstoffhyperoxydes.

Die nämliche Theorie giebt auch Aufschluss über die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds bei der Berührung mit metallischem Silber, welche bekanntlich dann besonders lebhaft ist, wenn das Silber sich in sehr fein vertheiltem Zustande befindet. Auch hier handelt es sich durchaus nicht, wie bisher vermuthet, um eine sogenannte Contactwirkung, denn wenn man ein vollkommen oxydfreies Silber zu dem Versuche anwendet, welches an kochende verdünnte Schwefelsäure nicht die geringste Silberspur abgiebt, so kann man demselben nach dem Experiment durch diese Säure erhebliche Mengen Silberoxyd entziehen, es hat also eine Silberoxydation stattgefunden und man ist berechtigt, die ganze Einwirkung der Bildung jenes Silbersesquioxydes zuzuschreiben, welches bei der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds eine ununterbrochene Vermittlerrolle zu spielen vermag. Und so wird man auf dem Wege vorstehender Betrachtungen zu der eigentlichen thermochemischen Theorie hingeleitet, welche alle sogenannten Contactwirkungen als einen regelmässigen Cyclus exothermischer Metamorphosen auffasst. (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris. T. XXXIV. No. 3. pag. 135.*) Dr. G. V.

**Einwirkung des Schwefels auf Wasser.** — Gelegentlich anderer Untersuchungen machte Albert Colson die überraschende Beobachtung, dass Schwefel sich unter Umständen durchaus nicht indifferent gegen Wasser verhält, letzteres vielmehr zu zersetzen vermag und zwar besonders leicht; wenn er im Status nascens mit siedendem Wasser in Berührung kommt. Lässt man durch ein mit Abschlusshahn versehenes Trichterrohr eine genaue bestimmte Menge einer Natriumhyposulfitlösung in einen mit Ent-

wickelungsröhre versehenen Kochkolben treten, welcher kochende zehnfach verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthält, so entsteht in einer vorgeschlagenen Bleiacetatlösung ein starker Niederschlag von Schwefelblei und die Flüssigkeit in dem Kolben selbst enthält Schwefelsäure und zwar beträgt bei geeigneter Leitung des Versuchs die Summe des in beiden genannten Producten enthaltenen Schwefels genau die Gesamtmenge des in dem zugesetzten unterschwefeligen Natron enthalten gewesen. Somit fand eine Wasserzersetzung statt unter dem Einfluss des durch die Salzsäure aus dem Hyposulfit ausgeschiedenen Schwefels nach der Gleichung  $S + SO_2 + H_2O = SO_3 + H_2S$ .

Jeder etwa nach diesem Versuch noch gebliebene Zweifel an der Fähigkeit des Schwefels zur Wasserzersetzung wird beseitigt durch ein zweites Experiment, darin bestehend, dass man eine bestimmte Menge einer Lösung von Einfach-Schwefelnatrium zunächst in zwei ganz genau gleiche Hälften theilt und die eine derselben in dem schon beschriebenen Apparat durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in Bleiacetat-Lösung geleitet und der Schwefel als Schwefelblei gewogen wird. Löst man nun in jener zweiten Hälfte Schwefelnatriumlösung noch eine bestimmte Menge Schwefel auf und verfährt ebenso, wie mit der ersten, so werden etwa 20 Procent Schwefelblei mehr erhalten, als dort. Dieses damit nachgewiesene Plus von Schwefelwasserstoff kann aber nur entstanden sein durch Einwirkung des bei der Zersetzung des Mehrfachschwefelnatriums mit Chlorwasserstoffsäure ausgeschiedenen Schwefels.

Ist auch die Einwirkung nascirenden Schwefels auf Wasser, wie obige Beispiele zeigen, besonders leicht zu erweisen, so ist damit nicht nur nicht ausgeschlossen, sondern vielmehr wahrscheinlich gemacht, dass auch Schwefel in anderer Form unter geeigneten Verhältnissen einen, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ gleichen Effect haben werde. Und in der That, werden einige Gramm pulverförmigen Schwefels in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben mit Wasser gekocht, so beginnt nach etwa 5 Minuten eine leichte Bräunung der vorgelegten Bleiacetatlösung und nach halbstündigem Kochen ist darin ein wenn auch schwacher Niederschlag entstanden. Mag man Schwefelblumen, Schwefel in Stangen, in octaëdrischen oder nadelförmigen Krystallen anwenden, immer findet beim Kochen eine zwar langsamere aber doch nachweisbare Zersetzung des Wassers statt.

Ja noch mehr, sogar bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Reaction ein und auch hier ist es wieder der im feinsten Zustande, im Ausscheidungsmoment befindliche Schwefel, welcher die Aufgabe des Beweises am leichtesten macht. Ein ziemlich langes, unten geschlossenes Glasrohr wird an einer von seinem Grunde etwas entfernten Stelle durch Ausziehen so weit verengert, dass

eine Silbermünze, oben hineingeworfen, diesen Punkt nicht zu passiren vermag. Werden nun einige Cubikcentimeter Natriumhyposulfid-Lösung und hierzu einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf den Boden der Röhre gebracht, die Silbermünze bis zur verengten Stelle geworfen und die Röhre noch weiter oben ganz ausgezogen und zugeschmolzen, so findet man schon am zweiten Tage das Geldstück gebräunt und sieht die Nuance von Tag zu Tag dunkler werden. Wird derselbe Versuch mit in Wasser suspendirtem, feingepulvertem natürlichem Schwefel wiederholt, so kommt auch hier eine Bräunung des Silbers zu Stande, allein erst nach Monaten.

Noch eine andere recht interessante Beobachtung knüpft sich an diese Untersuchungen. Der aus concentrirter Natriumhyposulfid-Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Schwefel von citronengelber Farbe zeigt sich unter dem Mikroskop in Gestalt durchsichtiger Körner, welche keine Wirkung auf polarisirtes Licht äussern, also keine krystallinische Structur besitzen. Wird nun aus Benzin in der Kälte krystallisirter und kräftig auf polarisirtes Licht wirkender Schwefel längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt und dann mit dem Mikroskop untersucht, so findet man ihn bestehend zum Theil aus transparenten, den eben beschriebenen ganz gleichen und optisch völlig inactiven Kügelchen, zu einem anderen Theil aus zwar noch ihre Krystallform besitzenden aber auf polarisirtes Licht ebenso wirkungslosen Stückchen und endlich aus Krystallen, welche noch schwach lichtdrehend sind. Es scheint also, dass der Schwefel, bevor er in Verbindungen eintritt, zunächst seinen krystallinischen Zustand verliert, um in einen anderen noch nicht näher erforschten überzugehen. (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris. T. XXXIV. No. 2. pag. 66.*) Dr. G. V.

**Pendelversuch im Pantheon.** — Von den wissenschaftlichen Zeitschriften unserer linksrheinischen Nachbarn wird gegenwärtig eine unter den hinterlassenen Papieren von Foucault gefundene Notiz über den berühmten Pendelversuch im Pantheon reproducirt, welche bei dem grossen Interesse dieses Fundamentalexperiments auch hier eine Stelle finden mag.

Die Bewegung der Erde um sich selbst, schreibt Foucault, wird hier mittelst eines Riesenpendels bewiesen, dessen Faden am höchsten Punkt der gewaltigen inneren Kuppel aufgehängt an seinem unteren Ende eine mit Kupfer überzogene Bleikugel trägt. Dieser Faden misst bei einer Dicke von einem Millimeter 67 Meter in der Länge und erfährt durch Anhängen der 28 Kilogr. schweren Kugel eine bleibende Dehnung von 5 bis 6 Centimetern. An dem tiefsten Theile der hängenden Kugel ist eine Spitze genau in der Richtung der Verlängerung des Fadens, also nach untenweisend, angebracht, welche die genaue Beobachtung des Ganges des Appa-

rates gestattet. Im Zustande der Ruhe markirt diese Spitze den gemeinschaftlichen Mittelpunkt eines kleinen runden Tisches und einer denselben umgebenden Holzscheibe, welche einen Durchmesser von 6 Metern besitzt und an ihrem äusseren Rande in 360 Grade getheilt ist, deren jeder eine Untertheilung in vier Abschnitte zeigt. Auf dem die Mitte einnehmenden runden Tische wiederholen sich die gleichen Theilungen in kleinerem Maassstabe.

Auf der hölzernen Scheibe werden zwei glattgestrichene Dämme aus nassem Sand von solcher Höhe formirt, dass die unten an der Kugel befindliche Spitze dieselben durchschneidet, wenn man nunmehr das Pendel in beliebiger Richtung in kräftige Schwingung versetzt. Die hierbei in dem nassen Sanddämme entstehende Bresche wird mit jeder Schwingung ein wenig breiter und zwar findet diese Verbreiterung constant nach der linken Seite eines Beobachters statt, welcher von der Peripherie der Scheibe aus nach ihrem Mittelpunkte sieht. Es gewinnt so den Anschein, als ob die Schwingungsebene des Pendels sich von rechts nach links drehe; da man jedoch bestimmt weiss, dass eine Drehung dieser Ebene um die Vertikale überhaupt nicht stattfinden kann, so muss es nothwendig die Erde sein, welche sich dreht und zwar von links nach rechts, eine Richtung, welche durch am Boden eingezeichnete Pfeile angedeutet wird.

Beobachtet man mit der Uhr in der Hand, so findet man, dass in Paris die Drehung in je 5 Minuten immer einen Winkelgrad beträgt, somit zu einer vollen Kreisdrehung 30 Stunden erforderlich sind. An den Erdpolen würde das Pendel genau 24 Stunden gebrauchen, bis sich die darunter befindliche Scheibe einmal unter ihm hinweg gedreht hätte, während unter dem Aequator überhaupt keine Drehung der Scheibe constatirt werden könnte und auf der südlichen Hemisphäre selbstverständlich die Drehung in umgekehrter Richtung erfolgen müsste, wie auf der nördlichen. Die Schwingungsdauer dieses grössten bis jetzt construirten Pendels beträgt 8 Sekunden, es bedarf also 16 Sekunden zu einer Doppelschwingung. Obgleich die Schwingungsweite ziemlich rasch abnimmt, so ist dieselbe doch nach 5 bis 6 Stunden noch erheblich genug, um das Fortschreiten der Drehung, welche bis dahin 60 bis 70 Grad beträgt, zu beobachten.

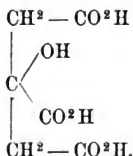
Wenn auch der Aufhängungspunkt des Fadens an der Drehung der Erde theilnimmt, so erfolgt deshalb doch keine Torsion des Fadens, weil eben die Kugel eine Drehung in gleichem Sinne mitmacht, ohne jedoch deshalb ihre Schwingungsebene zu verlassen. Die scheinbare seitliche Bewegung des Pendels, d. h. die wirkliche in entgegengesetzter Richtung erfolgende Bewegung der Holzscheibe an ihrer 18 Meter messenden Peripherie beträgt für jede Doppelschwingungsdauer 0,0023 Meter. (*Annal. de Chem. et de Phys.* 1880. pag. 563.)

Dr. G. V.



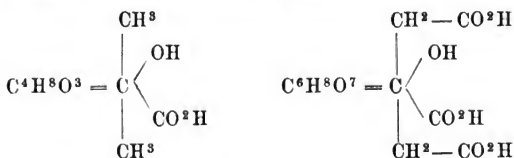
**Synthese der Citronensäure.** — Bei dem grossen Uebergewicht, welches dormalen die synthetischen Arbeiten und Bemühungen im Gebiete der organischen Chemie beanspruchen, mag einmal die Synthese eines pharmaceutisch interessanten Körpers und der dazu leitende theoretische Calcul eine etwas ausführlichere Besprechung in diesen Blättern finden, als sie wohl bei einem einfachen Referate sonst üblich ist, und es soll hierzu die den Chemikern E. Grimaux und P. Adam gelungene Synthese der Citronensäure benutzt werden.

Die Citronensäure wird schon längst als ein dreibasischer und vieratomiger Alkohol betrachtet; ihre Beziehungen zur Aconitsäure und Tricarballysäure, sowie ihre Oxydirbarkeit zu Aceton liessen die Lagerung der einfachen Atome in ihrem Molecul errathen und leiteten zur Annahme der Constructionsformel

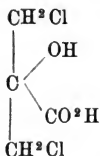


Diese Formel zeigt deutlich die Beziehungen der Citronensäure zum Aceton oder vielmehr zum Isopropylalkohol und man kann sich dieselbe vorstellen als ein Derivat von einem Molecul Isopropylalkohol, worin 3 Atome Wasserstoff ersetzt sind durch den für die Zusammensetzung der organischen Säuren charakteristischen Ameisensäurerest  $\text{CO}^2\text{H}$ . Man kann aber auch die Citronensäure ableiten von der Acetonsäure oder Oxyisobuttersäure, welche Städeler durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Aceton erhalten hat.

Da die Acetonsäure nach der hier unten links, die Citronensäure nach der rechts stehenden Formel



zusammengesetzt ist, so sieht man sofort, dass es, um Citronensäure zu erhalten, genügen würde, in die Acetonsäure zweimal die Gruppe  $\text{CO}^2\text{H}$  einzuführen. Es müsste sich das ersichtlich erreichen lassen, wenn man von der Dichloracetonsäure ausgeht,



in welcher, wie verstehendes Schema zeigt, 2 Atome Chlor an die Stelle getreten sind von zweimal 1 Atom Wasserstoff in den beiden Gruppen  $\text{CH}^2$  der Acetonsäure. Gelingt es nun, an die Stelle dieser beiden Chloratome Cyan zu bringen und dann diese Cyanverbindung nach der von Simpson zur Darstellung vielatomiger Säuren benützten Dumas'schen Methode durch Säuren oder Alkalien zu zersetzen, so war der Zweck erreicht.

Freilich konnte man nicht daran denken, das Bichlorderivat der Acetonsäure direct zu erhalten, da letztere sich unter dem Einfluss des Chlors sofort höher oxydirt, sondern man musste hierzu einen Umweg beschreiten, indem man das Dichloraceton selbst mit Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure behandelte. — Nun giebt es aber zwei isomere Dichloracetone, von denen das eine aus der Einwirkung von Chlor auf Aceton hervorgeht, während das andere sich bildet bei der Oxydation des Dichlorwasserstoffsäureäthers des Glycerin. Bei jenem sind die zwei Wasserstoff substituierenden Chloratome in die nämliche Methylgruppe eingetreten, bei diesem dagegen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gekettet. Aus der oben dargestellten Construction der Citronensäure erkennt man deutlich, dass nur das symmetrische Dichloraceton in vorliegendem Falle zum Ziele führen kann. Auf Grund dieser theoretischen Betrachtungen wurde die Arbeit practisch ausgeführt und der Erfolg entsprach den Erwartungen vollkommen.

Zunächst wurde aus Glycerin und Chlorschwefel Dichlorhydrin dargestellt und aus diesem durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure das symmetrische Dichloraceton gewonnen, welches durch Verbindung mit saurem schwefeligsaurem Natron eine Reinigung erfuhr und dann im Wasserbade mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure erwärmt wurde. Das so gebildete und krystallisirbare Dichloracetonecyanür wird jedoch nicht isolirt, sondern ohne weiteres mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, worauf man nach vollendeter Reaction im Vacuum destillirt und mit Aether auszieht, welcher beim freiwilligen Verdunsten einen dicken Syrup hinterlässt, der nach wenigen Tagen zu einer Krystallmasse von Dichloracetonsäure,  $\text{C}^4\text{H}^6\text{Cl}^2\text{O}^3$ , erstarrt. Diese wird nunmehr mit Natriumcarbonat gesättigt und mit 2 Moleculen Cyankalium in concentrirter Lösung erwärmt. Auch in diesem Falle wird wieder auf die Isolirung der entstandenen Verbindung, des Natriumdicyanacetons verzichtet und die solches enthaltende Flüssigkeit direct mit Chlor-

wasserstoffgas gesättigt, im Wasserbade während 15 Stunden erwärmt, im Vacuum destillirt und aus dem Rückstande durch vorsichtige Behandlung mit Kalkmilch die gebildete Citronensäure ausgezogen. Das so gewonnene unlösliche Kalksalz derselben wird durch Schwefelsäure zersetzt und ihre auf solche Art erhaltene Lösung zuerst im Vacuum concentrirt und schliesslich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen konnte man Krystalle sammeln, welche sich als vollkommen identisch mit natürlicher Citronensäure erwiesen. Geschmack, Form, Schmelzpunkt, Löslichkeit, kurz alle Eigenschaften sind dieselben und die Elementaranalyse liefert die von der Theorie verlangten Zahlen. Nicht minder sind die Charaktere der Salze die erwarteten. Mit überschüssigem Kalkwasser entsteht in der Kälte keine Trübung, beim Kochen dagegen ein flockiger Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder auflöst. — In einer Säure gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, kommt er bei erneutem Kochen in krystallinischer Form wieder zum Vorschein. Wie die natürliche Citronensäure fällt sie beim Kochen Kupferacetat und auch dieser Niederschlag von citronensaurem Kupfer verschwindet wieder beim Erkalten, wenn die Lösung stark verdünnt ist.

So ist es also gelungen, auch das complicirt zusammengesetzte Molecül der Citronensäure künstlich zusammenzufügen und wie lange wird es noch gehen, bis wir gleicher Erfolge uns hinsichtlich der Alkaloide erfreuen dürfen? (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 1880. pag. 132.)

Dr. G. V.

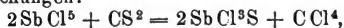
**Chloralcamphor.** — Krystallisirtes Chloralhydrat liefert mit Camphor gemengt nach kurzer Zeit unter Temperaturerniedrigung eine farblose klebrige Flüssigkeit, welche den Geruch ihrer Bestandtheile hat und auf Papier einen Fleck hervorruft wie ätherische Oele. Mit Wasser ist sie nicht mischbar, dagegen löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und ätherischen Oelen, und besitzt ein Rechtsdrehungsvermögen von  $44^{\circ}$  bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Körper kann selbst bei niederer Temperatur und unter reducirtem Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Mit Wasser längere Zeit in Berührung, giebt er an dasselbe Chloralhydrat ab, thut es jedoch nicht, wenn dieses Wasser schon eine gewisse Menge davon enthält, ohne damit gesättigt zu sein.

Auch Weingeist zersetzt die Substanz beim Auflösen, so dass die verdünnte alkoholische Lösung das Drehungsvermögen des Camphors besitzt. Dagegen findet keine Zersetzung statt, wenn der Alkohol schon ziemlich viel Chloralhydrat gelöst enthält; jetzt hat das Drehungsvermögen des Camphors eine Abschwächung erfahren. Diese optische Erscheinung ist es, welche Cazeneuve und Imbert glauben lässt, dass hier eine eigentliche Verbindung zwischen Chloralhydrat und Camphor vorliegt von der Art, wie sie

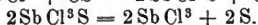
der Camphor auch mit Alkohol, Essigsäure, Salpetersäure, Gutta-percha einzugehen vermag. (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris. Tom. XXXIV. No. 4 u. 5. pag. 209.*) Dr. G. V.

**Einwirkung von Antimonchlorid auf Schwefelkohlenstoff.** — Klein hat angegeben, dass sich beim Zusammenbringen von Antimonchlorid mit Schwefelkohlenstoff unter stürmischer Reaction Vierfachchlorkohlenstoff, dreifach Chlorantimon und Schwefel bilden.

A. Bertrand und E. Tinot fanden, dass die beiden letzten Körper Producte einer secundären Reaction sind, indem ursprünglich entstandenes Sulfochlorantimon durch die den Process begleitende Wärmeentwicklung in dieselben zerlegt wird. Lässt man die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Antimonchlorid in einem von einer Kältemischung umgebenen Kolben sich vollziehen, so erstarrt die ganze Masse in Nadeln, welche alle Eigenschaften des Sulfochlorantimons besitzen. Wird alsdann durch gelindes Erwärmen die Reaction weiter geführt, so erhält man in der That die von Klein angegebenen Endzersetzungsproducte. Das Antimonchlorid wirkt somit auf den Schwefelkohlenstoff im Sinne der beiden nachstehenden Gleichungen:



und



(*Bull. de la Soc. Chim. de Paris. T. XXXIV. No. 4 u. 5. pag. 201.*) Dr. G. V.

**Rückstände der Schieferölfabrikation.** — Die in Frankreich zur Gewinnung von Solaröl benutzten bituminösen Schiefer von Autun liefern, wie G. Bong mittheilt, bei der Destillation etwa 5 bis 6 Procent Rohöl, etwa ebensoviel Ammoniakwasser, eine nahezu gleiche Menge Gas und einen kohligen Rückstand, dessen etwa 12 Procent betragender Kohlengehalt durch Benutzung als Brennmaterial bei neuen Destillationen verwerthet wird, wodurch dann schliesslich ein definitiver Rückstand resultirt, welcher neben etwas unverbrannter Kohle, Eisenoxyd und Magnesia ungefähr 4 Procent Kali, 27 Procent Thonerde und 63 Procent Kieselerde enthält. Da grössere Fabriken täglich über 10 Cubikmeter dieses Rückstandes beseitigen müssen, so hat man in jüngster Zeit mit günstigem Erfolge begonnen, denselben zur Alaungewinnung zu benutzen, wodurch die nothleidende Industrie der Schieferergewinnung eine höhere Rentabilität und damit einen neuen Impuls erhalten hat. Da nach Bong's Untersuchungen der im weiterm Verlauf der Schieferölfabrikation gewonnene Theer reich an Phenolen ist, so hofft er auch diesem Stoff durch geeignete Bearbeitung einen bestimmten Handelswerth zu sichern. (*Bull. de la Soc. Chim. de Paris. T. XXXIV. No. 3. pag. 144.*) Dr. G. V.

## C. Bücherschau.

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. G. Jäger etc. Erste Abtheilung, 12. Lieferung, enthält: Handbuch der Botanik. Dritte Lieferung: Die Pflanzenkrankheiten. Von Prof. Dr. B. Frank in Leipzig. Breslau, bei Eduard Trewendt, 1880. 144 S. in gr. 8.

Da die für vorliegendes Heft in Aussicht gestellte Schlusslieferung der Abhandlung über „Gefässkryptogamen“ von Prof. Sadebeck verspätet abgeliefert wurde, so wird sie erst mit der 5. Lieferung Botanik erscheinen, welche zugleich den Schluss des ersten Bandes dieses Handbuchs bilden wird. — In der heutigen Lieferung beschenkt uns Verf. mit einer gediegenen Abhandlung über „Pflanzenkrankheiten“. Die Aufgabe der Pflanzenpathologie, sagt Verf. in der Einleitung, ist eine dreifache. Sie belehrt 1) über das Wesen und die Symptome jeder Pflanzenkrankheit und stellt so die reine Pathologie dar; 2) über die Krankheitsursachen, in welcher Beziehung sie auch als Aetiologie bezeichnet wird; 3) über die Mittel zur Heilung und Verhütung der Krankheiten (Therapie und Prophylaxis). — Es folgt nun in dem I. Abschnitte, welcher die Wirkungen mechanischer Einflüsse bespricht, eine kurze Abhandlung über die Wirkungen des Raummangels, welcher ein umfangreiches Kapitel über die Wunden und deren Heilung nachfolgt, während der II. Abschnitt, welcher erst in der nächsten Lieferung zum Abschluss gelangen wird, die Krankheiten bespricht, welche durch Einflüsse der anorganischen Natur hervorgebracht werden und in 4 Kapiteln die Wirkungen des Lichtes, die der Temperatur, die Beschaffenheit des Mediums und Witterungsphänomene behandelt.

Wir können es uns nicht versagen, aus dieser Fülle von interessanten Beobachtungen unsern Lesern eine Probe vorzuführen aus einem Kapitel, das uns ganz besonders angezogen hat, nämlich von den Wirkungen der Temperatur, z. B. von der „Ursache des Todes durch Erfrieren.“ — „Die ältere Ansicht, nach welcher beim Gefrieren die Gefässe und Zellen der Pflanzen zersprengt werden“, sagt Verf. p. 421, „ist sowohl durch theoretische Gründe, als auch durch directe Untersuchung und Beobachtung widerlegt. Göppert sieht die Ursache des Todes darin, dass durch die niedere Temperatur an sich die Lebenskraft in der Zelle vernichtet wird und glaubt, dass es hauptsächlich auf die Energie derselben und auf den verschiedenen Vitalitätszustand der Pflanze ankommt, ob dieselbe den Frost erträgt oder ihm erliegt. Diese Ansicht schliesst nothwendig die Annahme ein, dass der Tod beim Erfrieren schon während des Gefrierens, durch directe Wirkung der Kälte, nicht erst beim Aufthauen oder in Folge des Aufthauens eintritt. Göppert führt als Beweis hierfür das oben erwähnte Blauwerden der Orchideenblüthen beim Erfrieren an, welches er schon während des Gefrierens beobachtet haben will. Prilleux aber bestreitet dies; er zeigte, dass diese Blüthen auch im vollständig gefrorenen Zustande noch unverändert sind und erst im Momente des Aufthauens die Farbenwandlung erleiden. Göppert's Ansicht steht diejenige von Sachs gegenüber, welcher den Eintritt des Todes in den Moment des Aufthauens verlegt und die Todesursache in einem raschen Aufthauen findet, während langsame die Zellen nicht tödtet. Diese Ansicht steht nicht nur im Einklange mit

vielen Erfahrungen im Grossen, nach denen unter gleichen Verhältnissen ein plötzlicher Eintritt höherer Temperatur gefrorenen Pflanzentheilen viel schädlicher ist als eine langsame Erwärmung, und mit den günstigen Wirkungen der Frostschutzmittel, welche den plötzlichen Temperaturwechsel verhüten, sowie mit der Thatsache, dass saftreiche Theile weit mehr dem Erfrieren ausgesetzt sind als trocknere, in denen es zu einer Krystallisation von Flüssigkeiten nicht kommen kann, sondern Sachs hat auch für bestimmte Fälle den exacten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme geliefert, indem er zeigte, dass ein und dasselbe gefrorene Gewebe (Stücke von Rüben und Kürbissen, Blätter verschiedener Kräuter) beim langsamen Aufthauen, nämlich beim Einlegen in Wasser von 0° und dergl. lebensfrisch bleibt, dagegen desorganisirt wird, wenn es, bei derselben Kälte gefroren, rasch aufthaut.

Eine Erklärung der Thatsache lässt sich gegenwärtig nicht geben; um sie begreiflich zu machen, geht Sachs von der Vorstellung aus, dass die Molecüle der Zellhaut und des Protoplasmas und diejenigen des imbibirten Wassers beim Gefrieren sich trennen und in neue Lagen versetzt werden und dass, wenn das Schmelzen der kleinen Eiskrystalle in der Zellhaut und im Protoplasma schnell geschieht, heftige Molecularbewegungen entstehen, welche die frühere Anordnung nicht wieder eintreten lassen. Ungleich schwieriger dürfte es sein, eine Vorstellung zu gewinnen für den Fall, wo das Gewebe selbst nicht gefriert, nur intercellulare Eiskrusten gebildet werden. Sachs meint, beim langsamen Aufthauen schmelzen die Eiskrystalle an ihrer Basis, wo sie die Zelle berühren, und das flüssig werdende Wasser werde sogleich von der Zelle aufgesogen, die dadurch ihre ursprüngliche Beschaffenheit wieder erlange, beim schnellen Aufthauen laufe dagegen ein Theil des Wassers in die Zwischenräume des Gewebes, bevor es aufgesogen werden könne, und die ursprünglichen Verhältnisse können sich nicht wieder herstellen. Allein die Anfüllung der Intercellularen mit Saft ist erst die Folge des Verlustes des Turgors der Zellhaut, setzt den Tod der letzteren schon voraus. Hier müsste zuvörderst die noch nicht aufgeworfene Frage beantwortet werden, ob es bei dem Kältetode durch rasches Aufthauen darauf ankommt, ob die Gewebe selbst gefroren waren oder das Erstarren nur auf der Bildung intercellularer Eiskrusten bei nicht gefrorenen Geweben beruhte. Dass im ersteren Falle durch rasches Aufthauen die Theile getödtet, beim langsamen am Leben erhalten werden, ist durch Sachs' Versuche wohl als erwiesen zu betrachten. Was die zweite Frage anlangt, so habe ich viele krautartige Pflanzen, welche unter intercellularer Eisbildung erstarrt waren, rasch aus der Winterkälte ins geheizte Zimmer gebracht. Viele nahmen hier beim augenblicklichen Aufthauen ihre lebensfrische Beschaffenheit an; viele aber waren auch getödtet. Eine Entscheidung der soeben aufgeworfenen Frage ist damit zwar nicht gewonnen, aber wenigstens das dürfte daraus abzuleiten sein, dass da, wo nur eine intercellulare Eisbildung stattgefunden hat, die Möglichkeit vorhanden ist, dass auch bei raschem Aufthauen das Leben erhalten bleibt. . . .“ —

*A. Geheeb.*

---

Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente beim Unterrichte an niederen und höheren Schulen für Lehrer und Studierende von Dr. Rudolf Arendt. I. Bd. 1. u. 2. Lief.

Der Verfasser des in seinen Anfängen vorliegenden Werkes hat sich die Aufgabe gestellt, ein Lehrbuch der chemischen Experimentirkunst zu schaffen, welches jedem Lehrbuche der theoretischen Chemie als technischer Commentar dienen kann und welches den Anforderungen aller Stufen des Unterrichtes entspricht. Er gehört zu den Vorkämpfern für die Einführung des naturwissenschaftlichen Unterrichtes in Schulen und Gymnasien und zu den Vertretern des

Experimentes als der Grundlage des Anschauungsunterrichtes. Das Werk behandelt die verschiedenen Curse des Unterrichtes besonders, bietet den Lehrern in den Schulen einen Leitfaden, macht die Studirenden mit den chemischen Instrumenten und Apparaten bekannt, kann den Assistenten bei den Vorbereitungen zum Colleg und selbst den Docenten von Nutzen sein, welche in der Lage sind, neue Baulichkeiten und Einrichtungen zu chemischen Lehrzwecken zu schaffen. In allen, selbst den geringfügigsten Rathschlägen begegnen dem Leser die dem Chemiker so unentbehrliche Vorsicht und Sorgfalt und die Erfahrungen des Practikers. Das Werk enthält dem entsprechend die Beschreibung der einfachsten, mit den geringsten Mitteln herzustellenden Utensilien des studirenden Anfängers, der kleinen und grösseren Einrichtungen für Schulen und der für Hochschulen erforderlichen umfassendsten Vorkehrungen mit allen Hilfsmitteln der Neuzeit, als Ventilation, Saug- und Druckvorrichtungen für Flüssigkeiten und Gase, electrischen Strömen etc. Zahlreiche vorzügliche Abbildungen begleiten den Text, zeigen die neusten und zweckmässigsten Vorrichtungen und Geräthe und lehren so anschaulich wie möglich die Manipulationen beim Gebrauch der Instrumente und Apparate und die Behandlung des Materials und der Hilfsmittel zur eignen Herstellung oder Veränderung von Apparaten, zu welchen der Chemiker in so vielen Fällen genöthigt ist.

So ist z. B. der richtigen Behandlung des Glases ein besonderes Capitel gewidmet. Dasselbe enthält eine vollständige Anleitung in der Verarbeitung der Röhren zu Trichtern, Kugeln, Abzweigungen etc., im Sprengen und Löthen derselben, welche mehr nützt als ein Cursus bei einem reisenden Glasbläser, welcher bei bewundernswürdiger eigner Geschicklichkeit meist gar keine Befähigung und Methode im Unterweisen hat, und hierauf kommt es zunächst an, die Geschicklichkeit kann nur durch eigene Uebung erworben werden.

Jena 1880.

C. Gaenge.

---

Die Apotheken-Gesetzgebung des deutschen Reiches und der Einzelstaaten auf der Grundlage der allgemeinen politischen Handels- und Gewerbegesetzgebung dargestellt. Herausgegeben und mit ausführlichen Erläuterungen versehen von Dr. H. Böttger, Redacteur an der pharmaceutischen Zeitung. II. Band: Landesgesetzgebung. Berlin. Verlag von Julius Springer 1880. VIII. u. 268 S.

Während der erste Band dieses Werkes von der Reichsgesetzgebung handelte, bringt uns der zweite die Landesgesetzgebung von Preussen, Bayern, Sachsen, Württemberg, Baden, Hessen und Elsass-Lothringen. Für jeden Staat finden wir unter A. eine Uebersicht der Medicinalverwaltung mit Angabe der Competenzen der einzelnen Behörden, unter B. das gesetzgeberische Material, in sofern es vom pharmaceutischen Gesichtspunkte aus von Interesse ist. Die getroffene Anordnung der gesetzlichen Bestimmungen ist sehr geeignet, die Uebersicht zu erleichtern; die an manchen Stellen eingefügten Entscheidungen der höchsten Gerichte bieten grosses Interesse. Wir finden ferner Mittheilungen über die hauptsächlichsten Positionen der Arzneitaxe und am Schlusse die zum ersten Bande erforderlich gewordenen Nachträge.

Wurde schon bei Besprechung des ersten Bandes darauf hingewiesen, dass das Werk durch Gediegenheit und Klarheit den Apothekern und Medicinalbeamten eine willkommene Erscheinung sein würde, so ist dieses für den zweiten Band in erhöhtem Maasse zutreffend, weil das so sehr zerstreute Material bislang nicht in so übersichtlicher Form geboten wurde.

Bissendorf.

Dr. R. Kemper.

**Biedermann, R., Chemiker-Kalender 1881 und technisch-chemisches Jahrbuch. Berlin 1881. Jul. Springer.**

Der zweite Jahrgang des schon im vorigen Jahre sehr anerkennend hervor-gehobenen Kalenders nebst Jahrbuch liegt in gleich vorzüglicher Wahl und Ausstattung vor. Derselbe enthält, ausser dem gewöhnlichen Kalender, werthvolle geschichtliche Notizen, analytische Tabellen, Methoden, und dergl. hier brauchbare oder wissenschaftliche Gegenstände in reichlicher Fülle, ebenso die üblichen Mittheilungen über Post, Geld, Maass u. s. w. Der zweite Theil stellt eigentlich ein sehr fassliches Uebersichtsbuch der Erscheinungen und Fortschritte im Gebiete der technischen Chemie dar und so enthält das Ganze eine anerkennenswerthe Zusammenstellung der im Jahre vorkommenden Fragen in der angewandten Chemie.

*Rdt.*

**Moser's Notizkalender als Schreibunterlage 1881. Berlin, Jul. Moser.**

Es mag diese Ausnahme gestattet sein, auf einen sehr brauchbaren Kalender für Jedermann aufmerksam zu machen. Derselbe dient gleichzeitig als Schreibunterlage, hat deshalb das Format eines ganzen Schreibbogens, enthält aber in sehr grosser Vollständigkeit 1) einen grossen Kalender mit Tagesnotizen u. dergl. 2) Tabellen über Post, Telegraph, Entfernung in so reichhaltiger Ausführung, wie sie im geschäftlichen Leben wiederholt in Anspruch genommen werden.

*Rdt.*

**Das neue Buch der Welt. Hft. 10—12.**

Auch diese bieten in naturwissenschaftlicher Beziehung des Wissenswerthen viel, so Hft 10: „Die Silbermöve, der Vesuv, Heuschrecken, Städteheizung durch Gas“, Hft 11: „Riesenschlangen, das Sargossameer“, Hft 12: „Die Wildkatze, Diamanten, Sonnenthieren.“ Hierzu die bekannten, theils bunten, vortrefflichen Bilder und ausserdem Erzählungen aus der Geschichte oder sonst belehrend; unter diesen wird namentlich das Leben von Andreas Hofer vorgeführt.

*Rdt.*

**Rebaus Naturgeschichte. Heft 11—21.**

Die Fortsetzung des schon früher anerkennend empfohlenen Werkes bringt die weitere Beschreibung der Vögel, sodann Schlangen, Käfer, Schmetterlinge, Fliegen, Schnecken, Schaalthiere, endlich beginnt das Pflanzenreich. Die Abbildungen eilen oft der Beschreibung voraus, geben aber stets in ausgezeichneter Ausführung die Gegenstände wieder, so Käfer, Schmetterlinge, Pflanzen u. s. w., dem Inhalte entsprechend. Der früher schon erwähnte billige Preis und die so äusserst sorgfältige Ausführung in Text und Bild sind nur durch die grosse und schon 8. Auflage ermöglicht.

*Rdt.*



# Register

über die Bände [16](#) und [17](#) der dritten Reihe des Archivs der Pharmacie.

Jahrgang 1880.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an.)

## I. Sachregister.

### A.

- |  |   |
|--|---|
| <p>Abieten; von Thorpe <a href="#">17</a>, <a href="#">227</a>.<br/> <i>Adansonia digitata</i>, Bestandtheile der Frucht <a href="#">17</a>, <a href="#">376</a>.<br/> <i>Aethusa Cynapium</i>, Alkaloid darin; von A. Bernbeck <a href="#">16</a>, <a href="#">117</a>.<br/>         Aether und Alkohol, Nachweis von Wasser; von C. Mann <a href="#">17</a>, <a href="#">122</a>.<br/>         — und Chloroform, Anwendung des Gemisches; von Greene <a href="#">17</a>, <a href="#">78</a>.<br/>         Aethylbromid, Darstellung; von Greene <a href="#">17</a>, <a href="#">141</a>.<br/>         — — u. Wirkung; v. L. Wolff <a href="#">17</a>, <a href="#">383</a>.<br/>         Aethylenjodopikrat; von L. W. Andrews <a href="#">16</a>, <a href="#">300</a>.<br/>         Albinismus der Pflanzen; von Church <a href="#">16</a>, <a href="#">370</a>.<br/>         Albumin, Nachweis im Harn; von Boedecker <a href="#">16</a>, <a href="#">370</a>.<br/>         Albuminoide, Einwirkung der Salzsäure; von Herbaczewsky <a href="#">17</a>, <a href="#">392</a>.<br/>         Albuminurie, Bedingungen; von J. W. Runeberg <a href="#">17</a>, <a href="#">72</a>.<br/>         — Eiweißgehalt des Speichels; von Vulpian <a href="#">16</a>, <a href="#">67</a>.<br/>         — u. Hautthätigkeit; v. O. Lasar <a href="#">16</a>, <a href="#">391</a>.<br/>         Alfagras <a href="#">16</a>, <a href="#">68</a>.<br/>         Algarobilla; von C. Hartwich <a href="#">16</a>, <a href="#">281</a>.<br/>         Alizarinblau, Darstellung; von C. Graebe <a href="#">17</a>, <a href="#">59</a>.<br/>         Alkaloide, Bearbeitung; v. A. Lorch <a href="#">16</a>, <a href="#">317</a>.</p> | <p>Alkaloide, Reagens darauf; v. Thresh <a href="#">16</a>, <a href="#">386</a>.<br/>         von Jorissen <a href="#">386</a>.<br/>         — und Quecksilbersalze; von O. Klein <a href="#">17</a>, <a href="#">65</a>.<br/>         Alkannin; v. Carnelussi und Nisini <a href="#">17</a>, <a href="#">370</a>.<br/>         Alkohol, Gefrierpunkt, des verdünnten; von Raoult <a href="#">17</a>, <a href="#">313</a>, <a href="#">314</a>.<br/>         — im Thierkörper, Vorkommen; von Béchamp <a href="#">16</a>, <a href="#">373</a>.<br/>         — und Aether, Nachweis von Wasser; von C. Moor <a href="#">17</a>, <a href="#">122</a>.<br/>         — Verbindung mit Chlorlithium und Chlormagnesium; von S. E. Simon <a href="#">16</a>, <a href="#">74</a>.<br/>         Aloë, ätherisches Oel ders.; von G. u. H. Smith <a href="#">17</a>, <a href="#">63</a>.<br/>         — Nachweis in Flüssigkeiten; von Bornträger <a href="#">16</a>, <a href="#">462</a>.<br/>         Althee als Pillenbindemittel; von W. Beitenmann <a href="#">16</a>, <a href="#">55</a>.<br/>         Aluminium, electrisches Verhalten; von S. Malavasi <a href="#">17</a>, <a href="#">302</a>.<br/>         Aluminiumelement; von Wöhler <a href="#">17</a>, <a href="#">372</a>.<br/>         Aluminium und Magnesium, Gasgehalt; von Dumas <a href="#">17</a>, <a href="#">308</a>.<br/>         Ameisensäure, Darstellung; von J. Tibiriça <a href="#">16</a>, <a href="#">376</a>.<br/>         Ameisens. Natron, Wirkung; von Arloing <a href="#">16</a>, <a href="#">470</a>.<br/>         Ameisenspiritus, Säuregehalt; von F. Gerhard <a href="#">17</a>, <a href="#">207</a>.</p> |
|--|---|

- America, Darstellung von Chemikalien [16, 137](#).  
 — Honigindustrie [16, 471](#).  
 Amine und Benzotrichlorid, von J. Stebbins [17, 395](#).  
 Ammoniak, neue Gewinnung; von Rickmann und Thompson [17, 398](#).  
 Amylalkohol, Nachweis; von A. H. Allen [16, 232](#).  
 Amylnitrit, Anwendung; von Weiser [17, 228](#).  
 Anästhetica, zwei neue; von E. Tauber [17, 457](#).  
 Anästheticum, neues; von P. But [16, 232](#).  
 Anilin, Einwirkung der Chlorüre; v. Girard und Pabst [17, 375](#).  
 Anilismus; von Grandhomme [16, 391](#).  
 Antagonismus der Gifte; von F. A. Falck [16, 388](#).  
 Anti-fat [16, 55](#).  
 Antimon als schwarzes Pulver; von R. Böttger [17, 363](#).  
 — Atomgewicht; von R. Schneider [17, 372](#).  
 — und Arsenverbindungen, Aufschliessung; v. E. Donath [16, 302](#).  
 Antimonchlorür und Schwefelkohlenstoff; von A. Bertrand und E. Tinot [17, 472](#).  
 Antisepticum, Styron; von Beach [17, 393](#).  
 Antiseptische Verbände, Wirkung; von Gosselin [16, 372](#).  
 Apocynum Cannabin., Bodensatz in Tinctur und Extract; von J. U. Lloyd [16, 142](#).  
 Aqua bidestillata; von H. Hager [16, 122](#).  
 Aqua cinnamomi simplex, Zersetzung; von J. B. Enz [17, 287](#).  
 Aquariumcement [17, 133](#).  
 Aralia papyrifera; v. Th. Moore [16, 143](#).  
 Arsen, Blei, Kupfer, Auffindung im Urin; von E. Reichardt [17, 291](#).  
 — Nachweis in kleinsten Mengen; von E. Reichardt [17, 1](#).  
 — volumetrische Bestimmung; von A. Millot und Mayenne [16, 73](#).  
 — u. Antimonverbindungen, Aufschliessung; von E. Donat [16, 302](#).  
 — und arsenige Säure, Scheidung; von L. Meyer [17, 304](#).  
 Arsensäure, Verhalten zu Zucker [17, 397](#).  
 — volumetrische Bestimmung; von Naylor [16, 312](#).  
 Arsenigs. Eisenoxydul, krystallis., Darstellung; von A. Verneuil und L. Bourgeois [17, 130](#).  
 Arsenik, Prüfungen; von Wormley [17, 380](#).  
 — Wirkung dess.; von H. Schulz [16, 120](#).  
 Artemisia, amerikanische Species; von J. M. Maisch [17, 377](#).  
 Arzneiwirkungen; von M. Rosenthal [17, 228](#).  
 Aspidium marginale, Mittel gegen Bandwurm; von Cressles [16, 63](#).  
 — — Vorkommen und Verwendung; von Kennedy [17, 63](#).  
 Astragalusarten, giftige; von J. Maisch [16, 144](#).  
 Atropin, Identität; von Ladenburg [17, 64](#).  
 — Wirkung der Zersetzungsproducte; von Frommüller [17, 363](#).  
 — und Hyoscinamin, identisch; von Ladenburg [16, 224](#).  
 Augen, Wirkung von farbigem Licht; von Magnus [16, 465](#).  
 Augenkrankheiten, Jodoform dagegen; von Hager [16, 381](#).  
 Aurin, Bildung; von P. de Clermont und J. Frommel [16, 231](#).  
 Azofarben, neue; von H. Stebbins [17, 76](#).
- B.**
- Baldrian, Verwechselung damit; von C. Bernbeck [17, 431](#).  
 Banane, Bestandtheile; von Correnwinder [16, 153](#).  
 Bandwurmmittel, neues; v. Cressles [16, 63](#).  
 — von Maisch [17, 228](#).  
 Baptisia tinctoria, Darstellung des Alkaloides; von Greene [17, 144](#).  
 Baryumsuperoxyd, Zerlegung; von Boussingault [17, 213](#).  
 Beckerit; von E. Pieszecek [17, 433](#).  
 Belladonnawurzel, japanische; von Holmes [17, 224](#).  
 Belladonnin; v. K. Kraut [16, 293](#).  
 — Identität; v. Ladenburg [17, 64](#).

- Benzin, Unterscheidung von Petroleumäther; von Allen [17, 69, 132](#)  
 Benzoë, Palembang-; von E. Saalfeld [16, 280](#)  
 Benzoësäuren, Löslichkeit in Wasser; von Ost [16, 377](#)  
 Benzotrichlorid und Amine; von J. Stebbins [17, 395](#)  
 Bienenzucht in Paris; von Delpech [17, 150](#)  
 Bier, Bestimmung des Glycerins; von Lallieu [16, 463](#)  
 — der Phosphorsäure; von E. Geissler [17, 365](#)  
 — Nachweis der Pikrinsäure; von H. Fleck [17, 49](#)  
 — von Aloë darin; von Bornträger [16, 462](#)  
 — Unterscheidung von Couleur und Farbmaz; von Griessmayer [17, 456](#)  
 — Verschank desselben; von E. Reichardt [17, 186](#)  
 — Wärmegrade des Schankbieres; von E. Reichardt [17, 186](#)  
 — und Wein, Zusatz von Salicylsäure [17, 454](#)  
 Bierbrauerei, Nachtheil von Bakterien; von Marpmann [16, 273](#)  
 Bierdruckapparate; von E. Reichardt [17, 190](#)  
 Bismuth. subnitric., Bereitung; v. C. Schneider [17, 109](#)  
 Blasenpflaster, Zusatz von Natr. carb.; von Dannecey [17, 129](#)  
 Blauholz als Indicator; von Freiso [16, 51](#)  
 Blei, ameisen-essigsäures; von J. Plöchl [17, 370](#)  
 — Arsen, Kupfer, Auffindung kleinster Mengen; v. E. Reichardt [17, 291](#)  
 — und Zink, Angriff des Wassers; von Rogues [17, 317](#)  
 Bleidichromat [16, 295](#)  
 Blitz; Spectrum; von A. Schuster und Gibbons [16, 127](#)  
 Blutlaugensalz, Ausscheidung in den Körper; von Bruneau [17, 133](#)  
 Borax, Vorkommen in Amerika [16, 138](#)  
 Borneol und Campher, Camphen ders.; von J. Kachler und F. v. Spitzer [16, 300](#)  
 Borsäure gegen Hautkrankheiten; v. Neumann [16, 382](#)  
 — zur Erhaltung von Fleisch; von Endemann [17, 210](#)  
 Bouillon in Flaschen, Bereitung; von J. Uffelman [17, 210](#)  
 Brod, blaugefärbtes; von C. Hartwich [17, 289](#)  
 Brom zur Zersetzung der Sulfide; von W. Gintl [17, 122](#)  
 — und Jodwasserstoffsäure, Darstellung; von G. Bruylant [16, 47](#)  
 — und Jodwasserstoff, Darstellung; von G. Bruylant [17, 151](#)  
 Bromäthyl, Darstellung und Eigenschaften; von S. Wolff [17, 383](#)  
 Bromnicotin; von R. Laiblin [17, 217](#)  
 Bromzink, Darstellung; von Yvon [16, 61](#)  
 Buchheim, R., Nekrolog; von B. Hirsch [16, 161](#)  
 Butter, Darstellung aus Milch und Rahm; von Schrodt [16, 49](#)  
 — Nachweis ders.; von G. Crook [16, 48](#)  
 — — der Verfälschung [16, 48](#)  
 — Unterscheidung von Kunst- und Natur-; von Donny [16, 369](#)  
 Buttersäure und Salpetersäureferment; von Ferrand [16, 378](#)

## C.

- Cadmium, electrolytische Bestimmung; von E. F. Smyth [16, 73](#)  
 Cadmium, Trennung vom Zink; von Yver [17, 375](#)  
 Calciumphosphit; von L. Rother [16, 145](#)  
 Camphen des Camphors u. Borneols; von J. Kachler und F. v. Spitzer [16, 300](#)  
 Campferöl, Vergiftungsfall; von Hewetson [17, 305](#)  
 Camphora monobromata; Darstellung; von C. C. Keller [16, 288](#)  
 Camphor und Borneol, Camphen ders.; von J. Kachler und F. v. Spitzer [16, 300](#)  
 Cantharide, Entwicklung ders.; v. Lichtenstein [16, 64](#)  
 Canthariden, Ursache der Unwirksamkeit; von Greenish [17, 225](#)  
 Cantharidin aus Cantharis vittata; v. Fahnestock [16, 55](#)  
 Cantharidingehalt verschiedener Canthariden; von L. Fahnestock [17, 141](#)

- Cantharis vittata, Cantharidinge-  
 halt; von Fahnestock 16, 55.  
 Carbolsäure, giftige Wirkung; von  
 Binnendijk 16, 373.  
 — Ursache der Färbung; von H. Ha-  
 ger 16, 300.  
 Carica papaya, Ferment darin; von  
 Bauchut und Wurtz 16, 222.  
 Carlsbader Sprudelsalz; von E.  
 Harnak 17, 131.  
 — Thermen, Zusammensetzung; v.  
 E. Ludwig und J. Mauthner  
16, 225.  
 Carobablätter; von O. Hesse  
17, 65.  
 Cartesianische Teufelchen, Ur-  
 sprung; von G. Govi 17, 304.  
 Caryophyllin, Zusammensetzung; von  
 E. Hjelt 17, 65.  
 Cassiarinden, Unterscheidung; von  
 Hohner 17, 63.  
 Cayaponin 17, 78.  
 Cedron als Ersatz für Chinin; von  
 Lapelin 16, 221, 17, 234.  
 Celluloid, Darstellung 16, 231.  
 Cellulose und Pyroxylon, Zusam-  
 mensetzung; von M. J. Eder  
16, 292.  
 — Spaltung; von Franchimont  
16, 230.  
 Cement für Aquarien 17, 133.  
 — für Leder und Metalle 17, 133.  
 Cerium, oxalsaur., Hustenmittel; von  
 Cheesmann 17, 365.  
 Characin; von Phipson 16, 376.  
 — und Palmellin; von Phipson  
16, 472.  
 Chaulmoograöl; von Moss 16, 224.  
 Chemikalien, Darstellung amerika-  
 nischer 16, 137.  
 Chinaalkaloide, Nomenclatur; von  
 G. Kerner 16, 259.  
 — Prüfung; von O. Hesse 17, 268.  
 — und Morphinum, Wirkung; von  
 Lewis 17, 58.  
 Chinarinden, neue Alkaloide; von  
 O. Hesse 16, 299.  
 Chinarindencultur; von Howard  
16, 229.  
 Chinasäure, Verhalten; v. O. Hesse  
16, 299.  
 Chinawein; v. C. Schacht 17, 81.  
 Chinidin, optische Probe; von H.  
 Hager 17, 458.  
 Chinin, Ersatzmittel; von Lapelin  
16, 221.  
 Chinin, Ersatzmittel 17, 234.  
 — Lösung in Leberthran 16, 228.  
 — Milch als Deckmittel; von Batter-  
 burg 17, 58.  
 — Prüfung des käuflichen; von G.  
 Kerner 16, 188, 17, 438.  
 — schwefelsaures, Wassergehalt; von  
 O. Hesse 17, 369.  
 — und Cinchonidin, Geschichte; v.  
 G. Kerner 16, 259.  
 Chininharne; von A. Bornträger  
17, 118.  
 Chininprobe; v. G. Kerner 16, 192.  
 Chinin. tannicum, Wirkung und  
 Anwendung; von Becker 16, 367.  
 Chinologische Bemerkungen; v.  
 O. Hesse 17, 276.  
 Chlor, Bestimmung neben Brom und  
 Jod; von G. Vortmann 16, 235.  
 Chlor, Löslichkeit in Salzsäure; von  
 M. Berthelot 17, 461.  
 — spezifisches Gewicht bei höherer  
 Wärme; von Lieben 16, 309.  
 Chloral, Wirkung von reinem und  
 unreinem; von O. Liebreich  
16, 60.  
 Chloralcampfor; von Cazeneuve  
 und Imbert 17, 471.  
 Chloralhydrat gegen Diphtheritis;  
 von M. R. Lewy 16, 56.  
 — gegen Zahnschmerz; von Spörer  
17, 459.  
 Chlorchromsaure Salze; von G.  
 Prätorius 16, 304.  
 Chlorodyne 17, 152.  
 Chloroform, Lösung von Jod; von  
 Siebold 16, 229.  
 — und Aethergemisch, Verwen-  
 dung; von Greene 17, 78.  
 Chlorophyll, krystallisirtes; von  
 Gautier 17, 367.  
 Chlorsaures Kali, Reduct. durch  
 Eiter; von C. Binz 16, 140.  
 — — und Eisenjodür, Zersetzung;  
 von Parker 17, 225.  
 Chlorwasserstoffsäure, Prüfung auf  
 schweflige Säure und Arsen; von G.  
 A. Ziegeler 17, 208.  
 Chlorzink als Reagens auf Alkaloide  
 u. s. w.; von Jorissen 16, 386.  
 Cholera der Hühner; von Pasteur  
17, 127.  
 — infantum, Mittel gegen Erbrechen  
17, 140.  
 Chrom, volumetrische Bestimmung;  
 von W. J. Sell 16, 72.

Chromograph, Neuerung; von R. Jacobsen 17, 59.

Chromsaures Blei als Farbe für Backwerk; von Galippe 16, 369.

— — zweifach 16, 295.

Chrysarobin u. Chrysophansäure im Goapulver; v. Liebermann und Seidler 16, 397.

Chrysophansäure und Chrysarobin im Goapulver; von Liebermann und Seidler 16, 397.

Cichorie, Entdeckung im Kaffee; von W. S. Hiepe 17, 370.

Cieuta virosa, nicht giftig? 16, 318.

Cigaretten aus Cannabis indica?; v. H. Braun 17, 121.

Cinchonidin, salicylsaures, Bereitung; von Rosengarten 16, 60.

Citronensäure, Synthese; von E. Grimaux und P. Adam 17, 469.

Citronensaure Eisensalze, Darstellung; von R. Rother 16, 156.

Cobalt, Nachweis neben Eisen und Nickel 16, 314.

— und Nickel, Trennung 16, 315.

Cocain, Darstellung; von F. Shull 16, 71.

Cold-cream ohne Fett 16, 59.

Collograph; von R. Jacobsen 17, 59.

Copaivasäure, Verhalten und Verbindungen; von W. R. Rush 17, 142.

Cotorinde, Abstammung und Anwendung; von Fronmüller und Bälz 16, 65.

Curaçao, Vorschrift; von Fairthorne 17, 233.

Curare der glatten Muskeln; von Conty und de Lacerda 16, 384.

— neues; von Conty und de Lacerda 16, 316. 385.

— Ursprung; von Jobert 16, 316.

— von stärkerer Wirkung; von Crévaux 16, 383.

Cuscamin; von O. Hesse 16, 299.

Cuscamidin; von O. Hesse 16, 299.

Cyan, Verbindung mit Wasserstoff u. Metallen; von Berthelot 16, 132.

Cyanamid, Zersetzung; von Prätorius-Seidler 17, 61.

Cyankalium, Einwirkung v. übermangans. Kali; v. Baudrimont 17, 147.

— Wirkung von übermangansaurem Kali; von Baudrimont 16, 394.

## D.

Darmsaft, menschlicher, Wirkung 16, 57.

Daturin gleich Atropin; von E. Schmidt 16, 294.

— Identität; von Ladenburg 17, 64.

Dessertkügelchen; von H. Hager 16, 220.

Diastase und Ptyalin, vergleichende Wirkung; von Defresne 17, 135.

Dichloracrylsäure; von O. Wallach 17, 217.

Dichroismus von Magnesium-platincyannür; von E. Lommel 16, 130.

Diffusion von Salzlösungen; von J. H. Long 17, 303.

Digitalis, Gestalt der Haare; von L. Perier 16, 376.

Diphenylbenzole; von Schmidt und Schulz 17, 217.

Diphtheritis, Chloralhydrat dagegen; von M. R. Lewy 16, 56.

Dover's Pulver in flüssiger Form 17, 231.

Druckregulator für Gas; von T. Schorer 16, 205.

Duboisin, Identität; von Ladenburg 17, 64.

— identisch mit Hyoscinamin; von A. Ladenburg 16, 293.

— Wirkung; von Wecker 17, 57.

## E.

Eis, Untersuchung verschiedener Sorten; von A. Rüdiger 17, 116.

Eisen, Einwirkung fetter Oele 17, 393.

Eisen, Guss-, Schutz desselben 17, 133.

— — Wirkung von Aetznatron; von Brandt und Gräbe 17, 213.

— Passivität; von Varenne 16, 395. 17, 310.

— Salicylsäure als Reagens; von E. F. Smith 16, 71.

— Verhalten zu saurem Wasser; von Hughes 17, 397.

— und Stahl, Wirkung am saurem Wasser; von Hughes 17, 213.

Eisenalbuminat, Darstellung; von L. Diehl 17, 225.



- Eisenchlorid, Nachweis freier Säure; von N. Rease 17, 397.  
 Eisenjodür und chlorsaures Kali, Zersetzung; von Parker 17, 225.  
 Eisenpräparate, Wirkung von Pepsin; von Vulpian 16, 217.  
 Eisensalze, citronensaure; von R. Rother 16, 156.  
 Eisenvitriolglycerid; von Sayre 17, 74.  
 Eiter, Wirkung der Antiseptica; von Gosselin und Bergeron 16, 398.  
 Eiweiss, Eigenschaften des pathologischen; von Maurie 17, 155.  
 — Leth-; von J. Greene 16, 57.  
 — Nachweis im Harn; von Ilimow 16, 126.  
 Ekzem, Mittel dagegen; von R. Crocker 16, 381.  
 Electricität, Ursache der Bildung von salpetriger Säure; von R. Böttger 16, 46.  
 Electriscches Licht, Wirkung auf Pflanzen; von Siemens 17, 223.  
 Electro-chemische Theorie und Valenz; von A. Rau 16, 46.  
 Electrolytische Versuche; von Drechsel 16, 129.  
 Electromotorische Kraft, Wirkung des Lichtes; von M. H. Pellet 16, 130.  
 Elfenbein, vegetabilisches 17, 399.  
 Emetin, Darstellung und Eigenschaften; von Podrojssozky 16, 290.  
 Empl. Cantharid., Zusatz von Natr. carbon.; von Dannecy 17, 122.  
 — contr. favum; von H. Weber 17, 459.  
 Emulsionen, neues Mittel; von H. Collier 17, 78.  
 Erbsen, ägyptische, giftige Wirkung; von Southale 16, 318.  
 Erde, Nachweis der Verunreinigung durch Leuchtgas; von E. Königs 16, 461.  
 Erden, alkalische und Schwefelsäure; von K. Birnbaum und C. Wittich 16, 397.  
 Ervum Ervelia, giftige Wirkung der Samen; v. Southall 16, 318.  
 Essigäther, Darstellung ohne Unterbrechung; von A. Pabst 17, 148.  
 Eurotin, Ferment für Stärke; von Atkinson 17, 211.  
 Exsiccatoren mit Paraffin; v. Liebermann 16, 377.  
 Extracta saccharata; von Hallberg 16, 153.  
 Extracte Aufbewahrung; v. Martin 16, 374.  
 Extr. chinae calisayae, Bereitung; von Patrouillard 17, 134.  
 — — frigid. par., Darstellung; von C. Schneider 17, 102.  
 — Glycyrrhizae liquid., Bereitung; von Catillon 16, 62.
- F.**
- Farbenreagens, Blauholz dazu; von Freiso 16, 51.  
 Farbenspiel; von R. Böttger 17, 363.  
 Farbstoffe, Verhalten zu Infusorien-erde; von G. Engel 17, 120.  
 Ferment in Carica papaya; v. Bauchut und Wurtz 16, 222.  
 Fermentinjectionen; v. Béchamp und Baltus 17, 151.  
 Ferricyankalium, leichte Darstellung aus Ferro-; 16, 393.  
 — Ausscheidung durch den Körper; v. Bruneau 17, 133.  
 Ferr. dialysatum, Eigenschaften u. Wirkung; von Personne 16, 60.  
 — — und Pepsin; von Vulpian 16, 217.  
 — oxyd. sacchar. solub., Bereitung; von C. Schneider 17, 111.  
 Fettbildung bei Pilzen; v. Löw und von Nägeli 16, 370.  
 Fettsäuren, Bestimmung; von Charpentin 17, 309.  
 — und Phenole, Einwirkung; von L. Saarbach 16, 473.  
 Fettsucht, Mittel dagegen 16, 224.  
 Fieber, Sumpf-, Ursache; v. Tommassi und Klebs 17, 307.  
 Firniss, wässriger für Papierdruck; von E. Geissler 17, 208.  
 Fisch als Gehirnfutter; von Draper 16, 152.  
 Fische, trichinenhaltig; v. A. Clendmin 16, 221.  
 Fleisch, Borsäure als Erhaltungsmittel; von Endemann 17, 210.  
 Fleischbrühe in Flaschen, Bereitung; von J. Uffelman 17, 210.  
 — Nährwerth; von Michel 16, 380.  
 Fleischschau, mikroskopische; v. P. Horn 17, 23.

Floridawasser, Vorschrift 17, 131.  
 Flüssigkeit auf bestimmtes Volum-  
 gewicht zu bringen; von E. Mylius  
16, 336.  
 Fluoranthen; v. R. Fittig 16, 304.  
 Fowler's Solution, Zersetzung; von  
 Bretet 16, 61.  
 Franzensbad, neue Quellen; von  
 Gintl 17, 70.  
 Fräsera Walteri, Bestandtheile; v.  
 Lloyd 17, 378.  
 Fucus vesiculosus gegen Fettsucht  
16, 224.

## G.

Gährung, Einfluss des Sauerstoffs;  
 von A. Mayer 17, 210.  
 Galle, Aufsuchen im Harn; von Pru-  
 nier 16, 385.  
 Gardenin, von Grove und Sten-  
 house 16, 299.  
 Gas, Druckregulator; von Th. Scho-  
 rer 16, 205.  
 Gase, Lösung fester Körper durch  
 dies.; von Lenier 17, 212.  
 Gaultheriaöl, Darstellung u. Eigen-  
 schaften; von J. Brakeley 16, 147.  
 Gelatine kapseln, elastische; von A.  
 Bergholz 17, 53.  
 Gerbsäure, krystallähnliche; von  
 Schering 17, 366.  
 Gerberei, wirkender Bestandtheil; v.  
 C. Böttiger 17, 239.  
 Getreide, Werthbestimmung; von E.  
 Wollny 17, 295.  
 Gewicht, specifisches von unklaren  
 Flüssigkeiten; v. Siebold 16, 127.  
 — — Wage zur Bestimmung; von C.  
 Christoni 16, 128.  
 Gifte, Antagonismus; von F. A. Falck  
16, 388.  
 — in faulen Leichen; von Th. Huse-  
 mann 16, 169.  
 Globuli peptici; von H. Hager  
16, 220.  
 Glycerin, Anziehung von Feuchtig-  
 keit; von Kennedy 16, 57.  
 — Bestimmung im Bier; von Lallieu  
16, 463.  
 — — im Wein; von H. Raynaud  
17, 48.  
 — — Lösungsvermögen; v. Th. Far-  
 lay 16, 382.  
 — — Wirkung auf Metalle 16, 52.  
 Glycerin, Wirkung auf Metalloxyde;  
 von Allen 17, 139.  
 — und Stärke, Verhalten; von K.  
 Zulkowsky 17, 211.  
 Glycerinäther, Essigsäure-; von H.  
 Schmidt 16, 375.  
 Glyceringelatine, Bereitung; von  
 G. Engel 17, 120.  
 Glycerinkitte; von Morawski  
16, 301.  
 Glyceritum Ferri subsulphatis; von  
 Sayre 17, 74.  
 Glycyrrhiza, Glucosid darin; von  
 Sestini 16, 233.  
 Glycyrrhizin, Darstellung und Ver-  
 halten; von Sestini 17, 145.  
 Gnoscopin; von T. und H. Smith  
16, 58.  
 Goapulver, Bestandtheile und An-  
 wendung; von Balmann 16, 65.  
 — Chrysophansäure und Chrysarobin-  
 gehalt; von Liebermann u. Seid-  
 ler 16, 397.  
 Gold, galvanische Oxydation; v. Ber-  
 thelot 16, 308.  
 — und Silber, Unterscheidung von  
 unächten und ächten 17, 154.  
 Grindpflaster; von H. Weber  
17, 459.  
 Grüne Farbe, unschädliche; von Th.  
 Douglas 17, 153.  
 Gummi arabic., vergleichende Un-  
 tersuchungen; von E. Masing  
17, 34.  
 — Hogg-; von Wood 17, 235.  
 Guttapercha liefernde Pflanzen; von  
 Murton 16, 133.

## H.

Haare Lebender und Todter; von Ga-  
 lippe 17, 73.  
 Härte, Bestimmung im Wasser; von  
 V. Wartha 17, 209.  
 Hagen-Buchholz'sche Stiftung, Preis-  
 arbeiten 1878/79 16, 14.  
 Halogene, Ersetzung; von M. Ber-  
 thelot 17, 461.  
 Harnstoff, Bestimmung dess.; von  
 Méhu 16, 51.  
 — — mit unterchlorigs. Natron; von  
 Méhu 17, 315.  
 — Bildung aus Cyanamid; von Prä-  
 torius-Seidler 17, 61.  
 — — aus Cyankalium; von Baudri-  
 mont 17, 147.

- Harnstoff, Mengenbestimmung; von Pflüger 17, 379.  
 — Verbindung mit Goldchlorid; von W. Heintz 17, 219.  
 Harnsäure, Lösungsmittel; von H. P. Madson 17, 152.  
 Harnstoffpalladiumchlorür; von Drechsel 16, 132.  
 Harze, neue fossile; v. E. Piesczek 17, 433.  
 Hausenblase, vegetabilische 16, 469.  
 Hausschwamm, Salicylsäure dagegen; von Frosky 16, 52.  
 Hefe zur Vertilgung von Insecten; von Hager 17, 62.  
 Heidel- und Weinbeere, Farbstoff ders.; von A. Andree 16, 90.  
 Henné, Ursprung und Anwendung 17, 134.  
 Heufieber, Mittel dagegen; v. Weber 17, 234.  
 Höllenstein, leichte Bereitung; von P. Solthien 17, 436.  
 Höllensteinflecken, Mittel zur Beseitigung; von H. Krätzer 16, 52.  
 Hogg-Gummi; von Wood 17, 235.  
 Holzbeize, schwarze; von Godefroy 16, 302.  
 Homatropin, Wirkung; von Frommüller 17, 363.  
 Honigindustrie in Amerika 16, 471.  
 Hopfen, Ersatzmittel 16, 318.  
 Hopfenbitter und Hopfenharze; von M. Isleib 16, 345.  
 Hopfenharze und Hopfenbitter; von M. Isleib 16, 345.  
 Hühnercholera; von Pasteur 17, 127.  
 Husten, Mittel; von Cheesmann 17, 365.  
 Hydrochinon, Wirkung; von S. Brüger 17, 458.  
 Hyosciamin identisch mit Atropin; von Ladenburg 16, 224.  
 — Identität; von Ladenburg 17, 64.  
 Hyosciamus, Gegengift; von A. W. Lyde 16, 63.
- I.**
- Jaborandi; von P. Albertoni 17, 224.  
 — Werthbestimmung; von A. Pöhl 17, 51.  
 Jaborandi, Alkaloide; von E. Harnack und H. Meyer 17, 371.  
 Jahresringe; von Tenison-Woodt 17, 224.  
 Jalapenharze; von A. F. Stevenson 17, 146.  
 Indican, Pflanzen-, Zersetzung; von E. Schunk und H. Römer 16, 217.  
 Infusorienerde, Verhalten zu Farbstoffen; von G. Engel 17, 123.  
 Ingwer, Bestandtheile; von Thresh 17, 37.  
 Injectionen löslicher Fermente; von Béchamp und Baltus 17, 151.  
 Insecten, Mittel zur Vertilgung; von Hager 17, 62.  
 Insectenpulver, Ursprung; von W. Saunders 16, 148.  
 Jod, Bestimmung neben Chlor und Brom; von E. Donath 16, 294.  
 — Verhalten gegen Chloroform; von Siebold 16, 229.  
 Jodeisenleberthran, Bereitung; von S. Draisma und Valkenburg 17, 200.  
 — Untersuchung; von v. der Burg 17, 206.  
 Jodide, Zersetzung durch freie Säuren; von A. R. Leeds 17, 138.  
 Jodjodkalium; von Guyard 16, 232.  
 Jodoform als Schnupfmittel; von G. Letzel 17, 208.  
 — bildet sich nicht aus Methylalkohol; von E. Biltz 16, 459.  
 — gegen Augenleiden; von Hager 16, 381.  
 — Wirkung und Zersetzung; von A. Högyes 17, 71.  
 Jodkalium, Prüfung auf Bromgehalt; von H. Hager 16, 292.  
 Jodometrie, neue; von Allary 16, 305.  
 Jod- und Bromwasserstoffsäure, Darstellung; von G. Bruylant 16, 47, 17, 151.  
 — und Jodsäure, Nachweis in der Salpetersäure; von H. Hager 16, 292.  
 — Jod- und Bromwasserstoffsäure; von Bern- 17, 52.



## K.

- Kaffee-Mogdad; von J. Möller 17, 301.  
 — Nachweis der Cichorie; von W. L. Hiepe 17, 370.  
 Kaliumwismuthjodid, Reagens auf Alkaloide; von Jorissen 16, 386.  
 Kalk, Löslichkeit in Wasser 17, 152.  
 — Reagens darauf; von Alesch 16, 395.  
 Kalksteine, bituminöse, Werthbestimmung; von Kienlen 17, 316.  
 Kastanienblätter, Bestandtheile; v. Steltzer 17, 235.  
 Kinotinctur, Bereitung 17, 232.  
 Kiste gegen Säuren 16, 301.  
 — mit Glycerin; von Morawski 16, 301.  
 Klärmittel von Flüssigkeiten 17, 141.  
 Klystiere, peptonhaltige; von Chevallier 17, 150.  
 Körper, feste, Löslichkeit in Gasen; von Lenier 17, 212.  
 — — Verflüchtigung im leeren Raum; von H. und McLeod 17, 215.  
 Kohlenoxydgas, Entwicklung in Oefen; von F. Fischer 17, 52.  
 Kohlensäure, Gehalt verdorbener Luft; von R. Nichols und A. Schottky 17, 295.  
 Kohlenstoffsäuren, Synthese; von A. Geuther 17, 218.  
 Krappfarbstoff, Beziehungen; von Rosenstiehl 16, 313.  
 Kumys, Bereitung 17, 229.  
 Kupfer, Bestimmung in Erzen und Legirungen; v. Haddoch 17, 214.  
 — Blei, Arsen, Auffindung im Urin; v. E. Reichardt 17, 291.  
 — im Wein; von Schmitt 17, 48.  
 — neues Reagens; von Endemann u. Prochazka 17, 395.  
 — Verbreitung desselben; v. Dieula-fait 16, 308.  
 Kupferoxydammoniak, schwefels. gegen Neuralgien; von Feréol 16, 141.  
 Kupferoxyferrocyanid, ammoniakalisch; von Guyard 16, 132.  
 Kusso, Verabreichung 17, 225.
- L.
- Lackmustinctur, Bereitung; v. M. Kretschmar 17, 298.

- Laurelin; von W. H. Gregg 17, 394.  
 Leberthran, Jodeisen-, Bereitung; von S. Draisma v. Valkenburg 17, 200.  
 — — Untersuchung; von v. d. Burg 17, 206.  
 — Lösung von Chinin 16, 228.  
 — weisser, Asche dess.; von v. d. Burg 17, 204.  
 Legirungen und Loth 16, 70.  
 Leichengifte; von Th. Husemann 16, 169.  
 Leim, flüssiger 16, 124.  
 Leimgebende Stoffe, Wirkung der Salzsäure; von Herbaczewsky 17, 392.  
 Lethweiß; von J. Greene 16, 57.  
 Leuchtgas, Nachweis in der Erde; von E. Königs 16, 461.  
 Levulose, Darstellung; von Ch. Girard 17, 129.  
 Licht, Einfluss auf galvanische Elemente; von M. H. Pellot 16, 130.  
 — farbiges, Wirkung auf Augen; von Magnus 16, 465.  
 Lister's Verband, Organismen darin; von W. Cheyne 16, 390.  
 Litermaasse, Beurtheilungen z. Eichordnung; von G. Dahm 17, 173.  
 Lithiumchlorid u. Magnesiumchlorid, Verbindung mit Alkoholen; von S. E. Simon 16, 74.  
 Loth und Legirungen 16, 70.  
 Luft, verdorbene, Kohlensäuregehalt; von R. Nichols und A. Schottky 17, 294.  
 Luftbestandtheile während Epidemie; von W. v. Slöten 17, 390.  
 Luftpumpen, Wasserstrahl-Ventil; von R. Otto 17, 359.  
 Luftsäulen, tönende, Verhalten; von W. Kohlrausch 16, 131.  
 Lupuliretin; von M. Isleib 16, 358.

## M.

- Maasse, Hohl-, zur Einrichtung; v. G. Dahm 17, 173.  
 Magnesia alba, Zusammensetzung; von K. Kraut 17, 252.  
 — borocitrica, Wirkung; von E. Ludwig 16, 288.  
 — carbon., Verhalten und Zusammensetzung; von R. Otto 17, 96.

- Magnesiumchlorid und Lithiumchlorid, Verbindung mit Alkoholen; von S. E. Simon [16, 74](#).  
 Magnesiumborocitrat gegen Harnstein; von H. P. Madsen [17, 153](#).  
 — löst nicht Harnstein; von E. Ludwig [17, 228](#).  
 Magnesiumplatincyänür, Fluorescenz; von E. Lommel [16, 130](#).  
 Magnesium und Aluminium, eingeschlossene Gase; von Dumas [17, 308](#).  
 Magnete, hohle von Stahl; von W. Holtz [17, 372](#).  
 Mangan, volumetrische Bestimmung; von J. Pattinson [16, 72](#).  
 Materie, Einfluss der Schallschwingungen; von Berthelot [17, 375](#).  
 — strahlende; von W. Crookes [17, 55](#).  
 Melaleuca flaviflora, flüchtiges Oel darin; von St. Martin [16, 313](#).  
 Melia Azedarach; von J. Jacobs [16, 151](#).  
 Mennige, volumetrische Maassbestimmung; von F. Lux [17, 299](#).  
 Metalle, Wirkung der Hitze im Vacuum; von Edison [16, 154](#).  
 Methylalkohol bildet kein Jodoform; von E. Biltz [16, 459](#).  
 Methylchlorid zur Gewinnung von Wohlgerüchen; von Vincent [17, 397](#).  
 Methylen, Dioxyäthyl- und Methylenchlorid; von W. Greene [17, 396](#).  
 Miaculi, von St. Martin [16, 313](#).  
 Mikroskop. Präparate, Glycerin-gelatine dazu; von E. Kayser [17, 121](#).  
 Milch, condensirte Ziegen-; von Godeffroy [16, 366](#).  
 — einer Ikterischen; von Jakoch [16, 461](#).  
 Milchinjectionen, Werth ders.; von Béchamp und Baltus [16, 66](#).  
 Milchprüfer, optische; v. E. Geissler [17, 455](#).  
 Milzbrand, Verbreitung; von Pasteur und Toussaint [17, 72](#).  
 Mohr, F., Leben und Wirken; von C. Mohr [16, 1](#).  
 Mogdadkaffee; von J. Möller [17, 301](#).  
 Molecule, Ausdehnung; von C. Hodgess [17, 303](#).  
 Mollisin; v. W. C. Bakes [16, 303](#).  
 Monobromaceton; von A. Emmerring und R. Wagner [17, 373](#).  
 Monobromcamphor, Darstellung; von C. C. Keller [16, 288](#).  
 Moos, leuchtendes; von J. Poisson [17, 303](#).  
 Moosbeere, Gehalt an Säuren; von Ferdinand [17, 318](#).  
 Morphinum, Bestimmung; von Rother [17, 75](#).  
 — bromwasserstoffs., Wirkung [17, 234](#).  
 — Derivate dess.; von K. Polstorff [17, 401](#).  
 — Ermittlung kleinster Mengen; von Jorissen [16, 387](#).  
 — mit Chinaalkaloiden, Wirkung; von Lewis [17, 58](#).  
 — muriaticum, Verunreinigungen; von H. Tausch [16, 287](#).  
 — Nachweis kleiner Mengen; von Jorissen [17, 125](#).  
 — Reaction mit Ferrocyankalium; von Polstorff [16, 374](#).  
 — salzsaures; von O. Hesse [17, 66](#).  
 — tartar. zu Injectionen; von Stuart [16, 63](#).  
 — Uebergang in den Harn; von A. Bornträger [17, 119](#).  
 — Wirkung von O in ammoniakalischer Lösung; von Brookmann u. Polstorff [16, 374](#).  
 Morphinummeconat; von B. Dott [16, 63](#).  
 Most, Conservirung; von v. Heyden [17, 365](#).  
 Muskatnuss, ein Narkoticum [17, 151](#).  
 Mutterkornextract, Darstellung; v. Catillon [16, 62](#).  
 Myroxylon Peruiferum, ätherisches Oel; von Peckolt [17, 62](#).

## N.

- Nahrungsmittel, Gehalt u. Preis; von F. König [17, 296](#).  
 Narcoticum, neues; von J. Dogwood [17, 77](#).  
 Natr. bicarbon., Verunreinigung; von A. Koster [17, 31](#).  
 — formiat, Wirkung; v. Arloing [16, 370](#).  
 — phosphoric., Verfälschung; von J. Martenson [17, 125](#).  
 Nebel, örtliche Entstehung; v. Frankland [16, 312](#).

Nebelflecken, Spectraluntersuchung; von Fievez 17, 211.  
 Nervensubstanz, Bindung der Phosphorsäure; von Jolly 16, 367.  
 Neuralgien, Mittel gegen dies.; von Féréol 16, 141.  
 Nickel, Verwerthung; von Troost 17, 305.  
 — und Cobalt, Trennung 16, 315.  
 Nicotiana, Gegengift; von A. W. Lyde 16, 63.  
 Nicotin, Brom-; von R. Laiblin 17, 217.  
 Nitroglycerin als Arzneimittel; von Martindall 17, 63.  
 Nitrophenole; von F. Fittica 17, 369.  
 Norwegium, neues Metall; von T. Dahl 16, 128.

## O.

Ocymum Basilicum als Wurmmittel; von Lemos 17, 235.  
 Ofen, Bildung von Kohlenoxyd; von F. Fischer 17, 52.  
 Oele, ätherische, blauer Farbstoff 17, 399.  
 — — durch Methylchlorid gewonnen; von Vincent 17, 397.  
 — Bestimmung der Fettsäuren darin; von Charpentin 17, 309.  
 — blau zu färben; von Bareswill 16, 233.  
 Oenodaphne californica, ätherisch. Oel; von J. M. Stillmann 17, 62.  
 Ofen ohne Rohr, Gase; von Grehan 16, 368.  
 Oidium Tuckeri, Wirkung des Schwefels; von J. Moritz 16, 58.  
 Opium, neues Alkaloïd darin; von T. und H. Smith 16, 58.  
 — zur Prüfung; von E. Mylius 16, 27.  
 Origanum vulgare und Thymus serpyllum, Bestandtheile der ätherischen Oele; von E. Jahns 16, 277.  
 Oxydation und Reduction durch Electrolyse; v. Drechsel 16, 129.  
 Oxydimorphin; von K. Polstorff 17, 401.  
 Oxyphenyllessigsäure; v. P. Fritz'sche 16, 131.  
 Ozaena, Mittel dagegen; von G. Letzel 17, 208.

Ozon, Darstellung; von R. Böttger 17, 363.  
 — fragliche Bildung; von Mcleod 16, 312.

## P.

Palembangbenzoë; von E. Saalfeld 16, 280.  
 Palmellin u. Characin; v. Phipson 16, 472.  
 Palmenweinernte in Laghovat; von M. Balland 16, 67.  
 Palmzucker, Bestandtheile; von H. Deon 16, 382.  
 Pankreatin, Wirkung; von Defresne 16, 469.  
 Papya als Verdauungsmittel 16, 138.  
 Papilionaceen, Wahrung der holzartigen; von Fliche und Grandeau 16, 314.  
 Paraffine, isomere; von F. Herrmann 17, 65.  
 Palmelia cruenta, Farbstoff ders.; von Phipson 16, 50.  
 Papierfirniss, wässriger; von E. Geissler 17, 208.  
 Pâte antitartrique 16, 57.  
 Pelletierin, Salze dess.; von Du-jardin-Baumez 16, 471.  
 Pendelversuch im Pantheon; von Foucault 17, 467.  
 Pepsin, Prüfung; von J. Merri-  
17, 394.  
 — Wirkung auf Eisenpräparate; von Vulpian 16, 217.  
 — — dess.; von Petit 17, 137.  
 Peptonhaltige Klystiere; v. Chevallier 17, 150.  
 Pereirorinde; v. O. Hesse 17, 66.  
 Perubalsam, Prüfung; v. C. Grote 17, 50.  
 Petroleumäther, Unterscheidung v. Benzin; von Allen 17, 69.  
 Petrolina; von E. Geissler 17, 301.  
 Pfeffermünzöl, Färbung durch Chloralhydrat; von D. de Wąsowicz 17, 136.  
 Pflanzen am Welken zu hindern; v. de Vries 17, 460.  
 — Flüssigkeit zur Aufbewahrung; von J. Nessler 17, 50.  
 — Wirkung des electrischen Lichtes darauf; von Siemens 17, 223.

- Pflanzen-Heliotropismus; von J. Wiessner [16, 289.](#)
- Pflanzenalbinismus; von Church [16, 370.](#)
- Pharmacognostische Notizen; v. F. A. Flückiger [16, 81.](#)
- Pharmacopoea germanica, Mittheilungen; von C. Schneider [17, 102.](#)
- Phenol, Vorkommen im Thierkörper [17, 313.](#)  
— volumetrische Bestimmung; v. Decener [17, 156.](#)  
— und Salicylsäure, Aethylenderivate; von A. Weddige [16, 375.](#)
- Phenole u. Fettsäuren Einwirkung; v. L. Saarbach [16, 473.](#)
- Phenylsäure, giftige Wirkung; von Binnendijk [16, 373.](#)
- Phlopaphen, Bedeutung in der Gerberei; von C. Böttinger [17, 239.](#)
- Phöbus, Nekrolog; von F. Siebert [17, 241.](#)
- Phosphor, Auffindung bei Vergiftung; von F. Selmi [17, 253.](#)  
— Bildung von Ozon oder Wasserstoff-superoxyd durch dens.; von Meleod [16, 312.](#)  
— Nachweisbarkeit dess.; von L. Medicus [17, 295.](#)  
— Nachweis im Urin bei Vergiftung; von Pesci und Stroppa [16, 311.](#)
- Phosphorescirende Pulver [17, 133.](#)
- Phosphorgehalt der Schwefelhölzer [16, 50.](#)
- Phosphoroxchlorid u. Metalle; von B. Reinitzer und H. Goldschmidt [17, 64.](#)
- Phosphorverbindung, explosive; von Procter [17, 140.](#)
- Phosphoroxyd; von B. Reinitzer und H. Goldschmidt [17, 64.](#)
- Phosphorsäure, Bereitung; von W. F. Horn [16, 47.](#)  
— Bestimmung im Bier; v. E. Geissler [17, 365.](#)  
— Vorkommen in der Nervensubstanz; von Jolly [16, 467.](#)
- Phosphorwasserstoff, salzsaurer; von Ogier [16, 305.](#)
- Photographie, Bromsilbergelatineverfahren; von J. Schnauss [16, 113.](#)  
— geschichtliche Notiz; von M. Eder [17, 34.](#)
- Phytolaccin; von Claussen [17, 130.](#)
- Pikrinsäure, Nachweis im Bier; v. H. Fleck [17, 49.](#)
- Picrotoxin, Eigenthümliche Reactionen; von Ogialoro [16, 317.](#)  
— Anwendung; von Muriell [17, 135.](#)
- Pillen, Althee als Bindemittel; von W. Beitenmann [16, 55.](#)  
— Darstellung; von Dimock [15, 155.](#)
- Pillenmassen, Bindemittel; v. Martindale [17, 225.](#)
- Pilocarpin, Darstellung; von Gerard [16, 133.](#)  
— Wirkung; von Lösch [17, 51.](#)
- Pilocarpus und Pilocarpin, Preisarbeiten [16, 14.](#)
- Pilze, Fettbildung; von Löw und v. Nägeli [16, 370.](#)
- Pinus Cembra, Bestandtheile der Früchte; von N. C. Schuppe [17, 460.](#)
- Piscidia Erythrina, neues Narcoticum; von J. Dogwood [17, 77.](#)
- Pituri, Wirkung dess.; von S. Ringer [16, 140.](#)
- Platin, Angreifbarkeit durch Schwefelsäure; von L. de Konink [16, 296.](#)
- Platinchlorid, Gold als Verunreinigung; von W. Gintl [17, 123.](#)
- Platinmetalle, Verhalten; von Th. Wilm [17, 215.](#)
- Platintetrabromid; v. V. Meyer und H. Zublin [16, 473.](#)
- Podophyllum peltatum, Alkalöide darin; von Maisch [17, 131.](#)
- Polarisation, Anwendung in der Chemie; v. C. Gänge [16, 241.](#) [17, 346.](#)
- Preisarbeiten der Hagen-Buchholz'schen Stiftung [16, 14.](#)
- Propionsäurederivate; von B. Freytag [16, 74.](#)
- Proteinstoffe, Trennung ders.; von Stutzer [16, 293.](#)
- Ptomaine, von Th. Husemann [16, 169.](#)  
— und Bedeutung für gerichtl. Chemie; von Th. Husemann [17, 327.](#)
- Ptelea trifoliata, Ersatz für Hopfen [16, 318.](#)
- Ptyalin und Diastase, vergleichende Wirkung; von Defresne [17, 135.](#)
- Putzlappen für Kupfer [16, 69.](#)
- Pyroxylin und Cellulose, Zusammensetzung; von J. M. Eder [16, 292.](#)

## Q.

- Quebracho, Medicamente daraus; von Burgos [17, 57](#).  
Quecksilber, Ausscheidung aus dem Organismus; v. O. Schmidt [16, 139](#).  
— Bestimmung im Zinnober; von Hempel [17, 362](#).  
Quillaiatinctur zu Emulsionen; von H. Collier [17, 78](#).

## R.

- Raiz de China de Mexico; von Maisch [17, 141](#).  
Reduction und Oxydation durch Electrolyse; von Drechsel [16, 129](#).  
Reispapierpflanze; v. Th. Moore [16, 143](#).  
Resorcin, Wirkung; von L. Brieger [17, 458](#).  
Retinol [17, 153](#).  
Rhodanganidin, Verhalten; von L. Byk [16, 126](#).  
Rhus, Vorkommen von Krystallen in den Arten von; v. A. Meyer [17, 112](#).  
Ricinusoel, Darstellung von E. P. Raab [16, 58](#).  
Rosmarinöl, Ausbeute [17, 132](#).

## S.

- Salicylsäure, als Zusatz zu Bier u. Wein [17, 454](#).  
— gegen Hausschwamm; von Frosky [16, 52](#).  
— Löslichkeit in Wasser; von Ost [16, 377](#).  
— Nachweis in Wein und Säften; von Weigert [16, 219](#).  
— Verunreinigung; v. Masset [16, 62](#).  
— zur Conservirung von Most; von v. Heyden [17, 365](#).  
— u. Phenol, Aethylenderivate; von A. Weddige [16, 375](#).  
— Wirkung auf die Respiration; von Ch. Livon [17, 126](#).  
Salicylsäurestreupulver gegen Schweiss; von Koehnhorn [16, 220](#).  
Salicylsaur. Cinchonidin, Darstellung; von Rosengarten [16, 60](#).  
Salireton; von P. Giacosa [16, 392](#).  
Salpetersäure, Prüfung auf Jod und Jodsäure; von H. Hager [16, 292](#).  
— rauchende u. Schwefelwasserstoff; von F. Kessel [16, 313](#).  
Salpetersäure- u. Buttersäureferment; von Ferrand [16, 378](#).

- Salpetersäure und salpetersaure Salze, Einwirkung; v. Ditté [16, 307](#).  
Salpetersäureferment; v. Schloessing u. Muntz [16, 218](#).  
Salpetrige Säure, Entstehung durch Electricität; v. R. Boettger [16, 46](#).  
Salzschlirf, Untersuchung d. Mineralquelle; v. E. Reichardt [16, 208](#).  
Salzsäure löst Chlor; von M. Berthelot [17, 461](#).  
Saponin aus Quillaya; von Collier [16, 234](#).  
Sassafras als Gegengift; von A. W. Lyde [16, 63](#).  
Sauerstoff, activer, Bestimmung; von A. Bertrand [17, 148](#).  
— Unfall bei der Bereitung; von Limousin [17, 306](#).  
Schieferöl, Rückstände; von G. Bong [17, 472](#).  
Schiessbaumwolle, Bereitung; von R. Boettger [17, 362](#).  
— Zersetzungsgase; von Sarrau u. Vieille [16, 372](#).  
— Zusammensetzung; von J. M. Eder [16, 292](#).  
Schwarze Beize für Holz; von Godeffroy [16, 302](#).  
Schwefel, Bestimmung im Schwefelkies; von R. Fresenius [16, 297](#).  
— und Wasser, Einwirkung; von A. Colson [17, 465](#).  
Schwefeln, Wirkung desselben beim Weinstock; v. J. Moritz [16, 58](#).  
Schwefelcyanmethyl, Umwandlung; von A. W. Hofmann [17, 217](#).  
Schwefelhölzer, Phosphorgeh. [16, 50](#).  
Schwefelkies, Bestimmung d. Schwefels; von R. Fresenius [16, 297](#).  
Schwefelkohlenstoff, Erkennung kleiner Mengen; von A. W. Hofmann [17, 368](#).  
— u. Antimonchlorür, Einwirkung; v. A. Bertrand u. E. Tinot [17, 472](#).  
Schwefelphosphor, flüssiger; von H. Schulze [17, 373](#).  
Schwefelsäure, Maassbestimmung in Salzen; von H. Recht [16, 296](#).  
Schwefelwasserstoff u. rauchende Salpetersäure; v. F. Kessel [16, 313](#).  
Schweflige Säure und alkalische Erden; von K. Birnbaum und C. Wittich [16, 397](#).  
Schweinefleisch, trocknes amerikanisches; von Soubeiran [17, 298](#).  
Scoparin u. Spartein, Eigenschaften und Wirkung; von E. Merck und Fronmüller [16, 54](#).



- Sebum ovillum carbolisatum; v. Mielck [17, 297.](#)  
 Seetang zur Bereitung von Hausenblase [16, 469.](#)  
 Senföhl, Nachweis von Schwefelkohlenstoff; von A. W. Hofmann [17, 368.](#)  
 — Verfälschung [16, 122.](#)  
 Sesamöl, Verfälschung [16, 878.](#)  
 Silber, Reduction aus ammoniakalischer Lösung; von P. Solthien [17, 436.](#)  
 — und Gold, Unterscheidung von ächt und unächt [17, 154.](#)  
 Silberflecken, Beseitigung; von H. Krätzer [16, 52.](#)  
 Silberoxyd, Verhalten zu Goldschwefel u. s. w.; v. R. Boettger [16, 53.](#)  
 — u. Wasserstoffsperoxyd, Verhalten; von M. Berthelot [17, 463.](#)  
 Silbertrioxyd; von M. Berthelot [17, 462.](#)  
 Sium longifol. als Verwechslung für Rad. valerian. von C. Bernbeck [17, 431.](#)  
 Solut. Fowleri, Zersetzung; von Bretet [16, 61.](#)  
 Spartein u. Scoparin, Eigenschaften u. Wirkung; von E. Merck u. Fronmüller [16, 54.](#)  
 Spartium Scoparium, wirkende Bestandtheile; von E. Merck [16, 54.](#)  
 Spectralflamme; von H. W. Vogel [16, 217.](#)  
 Speichel, Eiweissgehalt bei Albuminurie; von Vulpian [16, 67.](#)  
 Spermatozoën, Beweglichkeit; von Marzo [17, 72.](#)  
 Spirit. formicarum, Säuregehalt; von F. Gerhard [17, 207.](#)  
 — saponatus zu Jodsalbe; von Ciresoli [17, 134.](#)  
 — vini diluti, Darstellung; von Wenzell [16, 154.](#)  
 Stärke und Glycerin, Verhalten; von Fievez [17, 211.](#)  
 Stärkezucker, Vorgang bei der Bildung; von F. Allihn [17, 304.](#)  
 Stahl, Verhalten zu saurem Wasser; von Hughes [17, 397.](#)  
 Stantienit; v. E. Pieszecek [17, 433.](#)  
 Statice caroliniana [16, 142.](#)  
 Stickstoffoxydul zur Betäubung; von P. Bert [16, 138.](#)  
 Strahlende Materie; v. W. Crookes [17, 55.](#)  
 Stramonium, Sassafras als Gegengift; von A. W. Lyde [16, 63.](#)  
 Strychnen, physiolog. Wirkung; v. Jobert [16, 383.](#)  
 Strychnin, Nachweis in Cadavern; von H. Ranke [16, 302.](#)  
 Styra liquidus; v. J. Biel [17, 367.](#)  
 Styron, ein Antisepticum; von Beuch [17, 393.](#)  
 Süssholzwurzel, Glucosid darin; von Sestini [16, 233.](#)  
 Sulfanilinsäure; von Laar [16, 73.](#)  
 Sulfide, Lösung durch Brom; von E. Reichardt [17, 122.](#)  
 Sumbulwurzel, falsche; v. Dymock [16, 318.](#)  
 Sumpffieber, Ursache; von Tommassi u. Klebs [17, 307.](#)  
 Superphosphate, Umwandlung ders.; von Joulie [16, 371.](#)  
 Suppositorien, Darstellung; von Berquier [16, 66.](#)  
 — hohle; von Sauter [16, 123.](#)  
 Syr. turion. Pini, Vorschriften; von G. Müller [16, 465.](#)

## T.

- Tabak, Parfüme dazu [16, 69.](#)  
 Tannin, krystallähnliches; von Schering [17, 366.](#)  
 Tellur, Atomgewicht; v. W. L. Wille [17, 216.](#)  
 Teuerin, von Ogliastro [16, 376.](#)  
 Theerfabrication, Grösse; v. Caro [16, 53.](#)  
 Thenardit von Barnaul; von J. Biel [16, 466.](#)  
 Thermochemie der Gegenwart und Zukunft; von Berthelot [16, 309.](#)  
 Thierkohle, Aufnahme von Zucker; von H. Mott [17, 394.](#)  
 Thymus Serpyllum u. Origanum vulgare, Bestandtheile der ätherischen Oele; v. E. Jahns [16, 277.](#)  
 Tinte, Signir-; von Bering [17, 302.](#)  
 — zum Zeichnen [16, 71.](#)  
 Tod, Reaction des thierischen Gewebes nach dems.; von Ekunina [17, 380.](#)  
 — Zeichen dess.; v. Peyraud [17, 305.](#)  
 Tonga; von Holmes [17, 364.](#)  
 Traganthi u. Surrogate, vergleich. Untersuchung; v. E. Masing [17, 41.](#)  
 Trallianus, A., Notizen von dems.; v. F. A. Flückiger [16, 81.](#)  
 Trichinen in Fischen; von A. Clendmin [16, 221.](#)  
 Tunicin, Zucker daraus; v. Franchimont [16, 231.](#)

## U.

- Ultramarin; von K. Hermann 17, 216.  
 Ultramarinverbindungen; von K. Heumann 16, 472.  
 Ungt. ad ungulas; von H. Hager 16, 54.  
 — diachylon Hebrae; von A. Deringer 16, 466.  
 — hydrargyri ciner., Bereitung; von E. Dieterich 16, 124.  
 — — Bereitung; von G. Kaller und L. Bienert 17, 54.  
 — — Bereitung; von Fairthorne 17, 233.  
 — hydrarg. citrin., Bereitung; von Fairthorne 17, 233.  
 — Jodoformii compos., Vorschrift; von H. Hager 16, 54.  
 Uralium, Eigenschaften; v. Guyard 17, 396.  
 Urandoppelphosphate; von M. Chastrang 17, 154.  
 Uredo viticidata; v. Daille 17, 308.  
 Urin, Auffindung kleinster Mengen von Metall darin; von E. Reichardt 17, 291.  
 — Aufsuchen der Galle; von Prunier 16, 385.  
 — Chloral; v. A. Bornträger 16, 415.  
 — Fraglichkeit der Zuckerproben; von A. Bornträger 16, 449.  
 — Milchgährung; von Cazeneuve 17, 61.  
 — Nachweis des Albumins; von Bodecker 16, 370.  
 — Nachweis des Eiweisses; v. Ilimow 16, 126.  
 — Nachweis des Phosphors bei Vergiftung; v. Pesel u. Stroppa 16, 311.  
 — nach Chiningenuss; von A. Bornträger 17, 118.  
 — Neugeborener, Bestandtheile; von J. Parrat u. A. Robin 16, 141.  
 — rechtsdrehend; von A. Bornträger 17, 293.  
 — Uebergang des Morphiums in dens.; von A. Bornträger 17, 119.  
 — Zucker nachzuweisen; von L. Frederici 16, 126.  
 Urochloresäure u. Chloralharne; von A. Bornträger 16, 415.

## V.

- Vaccinium macrocarpon, Säuregehalt der Früchte; von Ferdinand 17, 318.

- Valenz, chemische u. electrochemische Theorie; von A. Rau 16, 46.  
 Valeriana, Rad., Verwechselung; von C. Bernbeck 17, 431.  
 Vanadate, Sauerstoffaufnahme; von P. Hautefeuille 17, 373.  
 Vanillin im Rohzucker; v. C. Scheibler 16, 298.  
 — künstliches, Wirkung; von Wolff 16, 367.  
 Verek, neue Darstellung; von Thiercelin 17, 374.  
 Vaseline, Verhalten; von H. Werner 16, 45.  
 — von R. Fresenius 16, 365.  
 — von G. Hofmann 16, 218.  
 Verdauung, neues Hilfsmittel 16, 138.  
 Verdauungsferment von Carica papaya; von Wurtz und Bauchut 16, 222.  
 Verdauungssäfte; von Defresne 16, 369.  
 Vinum Chinae; v. C. Schacht 17, 81.  
 Volumgewicht, bestimmtes zu erlangen; von E. Mylius 16, 336.

## W.

- Wachs, Bienen-, Prüfung v. Becker 16, 50.  
 — Untersuchung dess.; von H. Hager 16, 364.  
 — von Sze-chuen 17, 154.  
 Wage, patentirte; von G. Westphal 16, 181.  
 Wallnussblätter, Bestandtheile; von J. B. Turner 17, 75.  
 Wasser, Bestimmung der Härte; von V. Wartha 17, 209.  
 — Einwirkung auf Zinn und Blei; von Rogues 17, 317.  
 — Einwirkung des Schwefels; von A. Colson 17, 465.  
 — mikroskopische Prüfung; von L. Hirt 26, 118.  
 — mikroskop. Untersuchung von A. Cortes 17, 461.  
 — Mineral-, von Carlsbad, Zusammensetzung; von E. Ludwig und J. Mauthner 16, 225.  
 — — von Franzensbad; von Girtl 17, 70.  
 — — zu Salzschlirf; v. E. Reichardt 16, 208.  
 — Trink-, Prüfung dess.; von De Chaumont de Netley 17, 124.  
 Wasserstoffsperoxyd, fragliche Bildung; von Malecd 16, 313.

- Wasserstoffsuperoxyd und Silberoxyd, Verhalten; von M. Berthelot [17, 463.](#)  
 Wasserstofftrichlorid; von M. Berthelot [17, 461.](#)  
 Wasserstofftrioxyd; von M. Berthelot [17, 463.](#)  
 Wasserstrahlpumpen, Ventil; von R. Otto [17, 359.](#)  
 Wechselfieber, Mittel dagegen; von R. Reiche [16, 140.](#)  
 — von Lewis [17, 58.](#)  
 Wein, Bestimmung des Glycerins; von H. Raynaud [17, 48.](#)  
 — Kupfer darin; v. Schmitt [17, 48.](#)  
 — langsame Veränderung; von Berthelot [16, 221.](#)  
 — Nachweis fremder Farbstoffe; von Dupre [17, 371.](#)  
 — — von Salicylsäure; von Weigert [16, 219.](#)  
 — Prüfung; von O. Wartha [16, 367.](#)  
 — Roth-, Prüfung dess.; v. C. Gänge [17, 161.](#)  
 — und Heidelbeere, Farbstoff ders.; von A. Andree [16, 90.](#)  
 — und Bier, Zusatz von Salicylsäure; von A. Huber [17, 454.](#)  
 Weingeist, Wirkung von unreinem; von Stenberg [16, 398.](#)  
 Weinstock, neue Krankheit; von Daille [17, 308.](#)  
 Welken der Pflanzen, Mittel dagegen; von de Vries [17, 460.](#)  
 Wickersheimer's Flüssigkeit; von O. Jacobsen [16, 332.](#)  
 — Verfahren; v. H. Struve [16, 321.](#)  
 Wiggers, A., Nekrolog; von Th. Husemann [16, 401.](#)  
 Wilms, F., Nekrolog; von W. Lenz [17, 321.](#)  
 Wismuth, Nachweis kleinster Mengen; von Tresh [16, 396.](#) [17, 151.](#)  
 — salpetersaures, Darstellung von arsenfreiem; von R. Schneider [16, 121.](#)  
 Wolframbronze; von J. Philipp und P. Schwebel [16, 133.](#)  
 Wolframsaur. Natron, Reagens auf Kalk; von Alesch [16, 395.](#)  
 Wurmmittel, neues; von Lemos [17, 235.](#)  
 Wuthgift, Uebertragbarkeit, v. Raynaud [16, 380.](#)
- X.**
- Xanthium spinosum, Wirkung; v. Bancroft [17, 223.](#)
- Xanthoxylum carolinianum, Bestandtheil; von G. H. Colton [17, 378.](#)
- Z.**
- Zähne, Wirkung der Arzneien darauf; von Maurel [16, 125.](#)  
 Zahnkitte; von Rostaing de Rostagne [16, 229.](#)  
 Zahnschmerz, Mittel dagegen; von Spörer [17, 459.](#)  
 Zauberspiegel, Darstellung; von Govi [17, 219.](#)  
 Zeichentinte [16, 71.](#)  
 Zeolith, künstlicher; v. A. v. Schulten [17, 376.](#)  
 Ziegenmilch, condensirte; von Godffroy [16, 366.](#)  
 Zimmtsor ten, Unterscheidung; von Hehner [17, 63.](#)  
 Zinalin, Farbenwandlung; von M. Vogel [16, 123.](#)  
 Zinc. bromat., Darstellung; v. Yvon [16, 61.](#)  
 Zink, Auffindung bei gerichtl. Untersuchungen; von R. Otto [17, 100.](#)  
 — Vorkommen im Menschen; v. Fleury [16, 61.](#)  
 — und Blei, Wirkung des Wassers; von Rogues [17, 317.](#)  
 — und Cadmium, Trennung; von Yver [17, 375.](#)  
 Zinnober, Bestimmung des Quecksilbers; von Hempel [17, 362.](#)  
 Zucker, Absorption durch Thierkohle; von H. Mott [17, 394.](#)  
 — Bestimmung; von Battandier [17, 61.](#)  
 — Nachtheil von Kalkgehalt; von Carles [17, 307.](#)  
 — Palm-, Bestandtheile; von H. Deon [16, 382.](#)  
 — Roh-, Vanillin darin; v. C. Scheibler [16, 298.](#)  
 — Spaltungen; von E. Reichardt [16, 39.](#)  
 — Stärke-, Vorgang der Bildung; von F. Allihn [17, 304.](#)  
 — Verhalten gegen Kupfer- u. Quecksilberlösungen; von Soxhlet [16, 392.](#)  
 — und Arsensäure, Verhalten [17, 397.](#)  
 Zwiebel, Krankheit ders.; von Cornu [16, 371.](#)



## II. Bücherschau.

- Arendt, R., Technik der Experimentalechemie; von C. Gänge [17, 474](#).  
 Bachmann, O., Mikroskopische Dauerpräparate; von Johne [16, 238](#).  
 Betz, v., Leitfaden der Physik; von Jehn [16, 238](#).  
 Biedermann, R., Chemikerkalender; von Jehn [16, 319](#).  
 — Chemischer Kalender [17, 476](#).  
 Böttger, H., Apothekengesetzgebung; von R. Kemper [16, 474](#), [17, 475](#).  
 — R., der Militärpharmaceut; von G. Hofmann [16, 77](#).  
 Classen, A., neue quantitative Methode; von Jehn [16, 160](#).  
 Conrad, F., Untersuchung von Frauenmilch; von G. Hofmann [16, 475](#).  
 Das neue Buch der Welt [16, 159](#), [17, 160](#), [476](#).  
 Fischer, F., Technologie des Wassers; von E. Geissler [16, 400](#).  
 Flückiger, A. F., Pharmacographia; von Th. Husemann [16, 235](#).  
 Hager, H., botanischer Unterricht der Pharmaceuten. 2. Aufl.; v. G. Hofmann [16, 75](#).  
 — — Handbuch der pharmaceut. Praxis. 2. Ausgabe; von G. Hofmann [16, 76](#).  
 Hahn, E., Geheimmittel und Specialitäten; von G. Hofmann [16, 78](#).  
 Hausen, A., Quebrachorinde; von M. Schultz [17, 400](#).  
 Heppe, G., Katechismus der Chemikalienkunde; von C. Jehn [17, 319](#).  
 Hofmann, C. B., Zoochemie; von Jehn [16, 399](#).  
 Hospitalformulary [16, 79](#).  
 Jäger, G., Encyclopädie der Naturwissenschaften; von A. Geheeb [16, 157](#), [320](#), [476](#), [17, 473](#).  
 — — I. Abth. [9, 10, 11](#); von E. Reichardt [17, 160](#).  
 Kalendarz do uzytku Farmaceutow i Chemikon [16, 80](#).  
 König, d. menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel; von J. König [16, 239](#).  
 Kohlmann, B., die Untersuchungsbureaux; von Jehn [16, 319](#).  
 Landauer, J., Löthrohrenanalyse; von Jehn [16, 238](#).  
 Lehmann, A., Zeitschrift für Grossgewerbe; von G. Hofmann [17, 240](#).  
 Lorscheid, J., Lehrbuch der organischen Chemie; von C. Jehn [17, 319](#).  
 Michaelis, A., Graham-Otto's Lehrbuch der anorganischen Chemie; von Jehn [16, 78](#).  
 Moser's Notizkalender [17, 476](#).  
 Pauly, C., Einführung in die quantitative Analyse; von Jehn [16, 75](#).  
 Peckolt, Th., Monographia de Milho e da Mandioca [16, 79](#).  
 Rebau's Naturgeschichte [16, 160](#), [17, 160](#), [476](#).  
 Reclam, C., der Leib des Menschen; von E. Pfeiffer [16, 157](#).  
 Reichardt, E., Beurtheilung des Trinkwassers; von Vulpius [17, 319](#).  
 Rice, Charles, Report on the revision of the U. S. Pharmacopoeia; von C. Blass [17, 156](#).  
 Rosbach, H., Flora von Trier; von M. Schultz [17, 400](#).  
 Schlickum, O., Ausbildung des Apotekerlehrlings; von R. Kemper [17, 239](#).  
 Schmidt, E., Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie II; von Jehn [16, 400](#).  
 Schneider, F. C. und A. Vogl, Commentar zur Oestreich. Pharmacopöe; von R. Kemper [16, 474](#).  
 Schwanert, H., Lehrbuch der pharmaceut. Chemie; von Jehn [16, 76](#).  
 Wallach, O., Tabellen zur chemischen Analyse; von Jehn [17, 79](#).  
 Weigelt, C., Oenolog. Jahresbericht; von G. Hofmann [17, 79](#).  
 Wünsche, O., Lenz, die Schwämme; von A. Geheeb [16, 80](#).

## III. Autorenregister.

- A.  
 Adam, P. und E. Grimaux, Synthese der Citronensäure [17, 469](#).  
 Albertoni, P., Jaborandi [17, 224](#).  
 Alesch, Reagens auf Kalk [16, 395](#).  
 Allary, Jodometrie [16, 305](#).  
 Arch. d. Pharm. XVII. Bds. 6. Hft. [32](#)

- Allen, A. H., Nachweis von Amylalkohol 16, 232.  
 — — Unterscheidung von Benzol und Petroleumäther 17, 69, 132.  
 — — Wirkung des Glycerins auf Metalloxyde 17, 139.  
 Allihn, F., Vorgang bei der Bereitung von Stärkezucker 17, 304.  
 Andree, A., Farbstoff der Wein- und Heidelbeere 16, 90.  
 Andrews, L. W., Aethylenjodopikrat 16, 300.  
 Arloing, Wirkung von ameisensaur. Natron 16, 470.  
 Atkinson, Eurotin, Ferment 17, 210.
- B.**
- Bälz und Fronmüller, Cotorinde 16, 65.  
 Bakes, W. C. Mollisin 16, 303.  
 Balland, M., Palmenwein-Ernte 16, 67.  
 Balmann, Goapulver 16, 65.  
 Baltus und Béchamp, Fermentinjectionen 17, 151.  
 — — Werth der Milchinjection 16, 66.  
 Bancroft, Wirkung von Xanthium spinosum 17, 223.  
 Barreswill, blaue Farbe in Oel löslich 16, 233.  
 Batterbury, Milch als Deckmittel für Chinin 17, 58.  
 Battandier, Zuckerbestimmung 17, 61.  
 Bauchut und Wurtz, Ferment von Carica papaya 16, 222.  
 Baudrimont, Cyankalium und übermangans. Kali 17, 147.  
 — Wirkung des übermangans. Kalis auf Cyankalium 16, 394.  
 Beach, Styron als Antisepticum 17, 393.  
 Béchamp, Alkohol in thierischen Geweben 16, 373.  
 — und Baltus, Fermentinjectionen 17, 151.  
 — — Werth der Milchinjection 16, 66.  
 Becker, Anwendung und Wirkung von Chinin. tannicum 16, 367.  
 — Untersuchung von Bienenwachs 16, 50.  
 Beitenmann, W., Althee als Pflzenbindemittel 16, 55.  
 Bergeron und Gosselin, Wirkung antiseptischer Stoffe 16, 372.  
 Bergeron und Gosselin, Wirkung der Antiseptica auf Eiter 16, 398.  
 Bergholz, A., elastische Gelatinekapseln 17, 53.  
 Bering, Signirtinte 17, 302.  
 Bernbeck, C., Verwechslung mit Rad. valerianae 17, 431.  
 — W., Alkaloïd in Aethusa Cynapium 16, 117.  
 Bernhardt, Iva und Ivapräparate 17, 59.  
 Berquier, Darstellung von Suppositorien 16, 66.  
 Bert, P., Stickoxydul als Betäubungsmittel 16, 138.  
 Berthelot, M., Cyan, Wasserstoff u. Metalle 16, 132.  
 — — Einfluss des Schalles auf d. Materie 17, 375.  
 — — Ersetzung der Halogene 17, 462.  
 — — galvanische Oxydation des Goldes 16, 308.  
 — — Löslichkeit von Chlor in Salzsäure 17, 461.  
 — — Silbertrioxyd 17, 462.  
 — — Silberoxyd und Wasserstoffsperoxyd 17, 463.  
 — — Thermochemie 16, 309.  
 — — Veränderungen des Weines 16, 221.  
 — — Wasserstofftrioxyd 17, 463.  
 Bertrand, A., Bestimmung des activen Sauerstoffs 17, 148.  
 — — und E. Tinot, Schwefelkohlenstoff und Antimonchlorür 17, 472.  
 Biel, J., Styrax liquidus 17, 367.  
 — — Thenardit von Barnaul 16, 466.  
 Bienert, J. und G. Kaller, Bereitung von Ungt. Hydrargyri cin. 17, 54.  
 Biltz, E., Methylalkohol bildet kein Jodoform 16, 459.  
 Binnendijk, giftige Wirkung der Phenylsäure 16, 373.  
 Binz, C., Reduction des chlorsauren Kalis durch Eiter 16, 140.  
 Birnbaum, K. und C. Wittich, Verhalten von SO<sup>2</sup> gegen alkalische Erden 16, 397.  
 Blass, C., Kritik von Report of the revision of the U. S. Pharmacopoeia 17, 156.  
 Bödecker, Nachweis von Albumin im Harn 16, 370.

- Böttger, R., Entstehung von salpetriger Säure [16, 46](#)  
 — — Mittheilungen [17, 362](#)  
 — — Silberoxyd und Goldschwefel [16, 53](#)  
 Böttinger, C., gerbender Stoff [17, 239](#)  
 Bong, G., Rückstände des Schieferöls [17, 472](#)  
 Bornträger, A., Chininharne [17, 118](#)  
 — — Entstehung der Urochloralsäure und Chloralharne [16, 415](#)  
 — — Nachweis der Aloë in Getränken [16, 462](#)  
 — — rechtsdrehende Harne [17, 293](#)  
 — — Uebergang des Morphiums in d. Harn [17, 119](#)  
 Bourgeois, S. und A. Verneuil, krystallisirt. arsenigsaures Eisenoxydul [17, 130](#)  
 Boussingault, Zerlegung von Baryumsuperoxyd [17, 213](#)  
 Brakeley, J., Darstellung von Gaultheriaöl [16, 147](#)  
 Brank und Gräbe, Wirkung v. Aetznatron auf Gusseisen [17, 213](#)  
 Braun, H., Cannabiscigaretten [17, 121](#)  
 Bretet, Zersetzung von Solut. Fowleri [16, 61](#)  
 Brieger, Wirkung von Brenzcatechin und Resorcin [17, 458](#)  
 Brookmann und Polstorff, Wirkung von O auf Morphinum in amoniakalischer Lösung [16, 374](#)  
 Bruneau, Ausscheidung des Ferrocyankalium [17, 133](#)  
 Bruylant, G., Darstellung von Jod- und Bromwasserstoffsäure [16, 47, 17, 151](#)  
 Burg, v. d., Asche des Leberthrans [17, 204](#)  
 — — Untersuchung von Jodeisenleberthran [17, 206](#)  
 Burgos, Medicamente aus Quebracho [17, 57](#)  
 But, P., Anästheticum [16, 232](#)  
 Byk, L., Verhalten von Rhodanguanidin [16, 126](#)
- C.**
- Carles, Nachtheil des Kalkgehaltes bei Zucker [17, 307](#)  
 Carnelusi und Nasini, Alkannin [17, 370](#)
- Caro, Theerfabrikation [16, 53](#)  
 Catillon, Bereitung von Extr. secal. cornuti [16, 62](#)  
 Cazeneuve, Milchgährung im Urin [17, 61](#)  
 — und Imbert, Chloralcamphor [17, 471](#)  
 Certes, A., mikroskopische Wasseruntersuchung [17, 461](#)  
 Charpentin, Bestimmung der Fettsäuren [17, 309](#)  
 Chastaing, Urandoppelphosph. [17, 154](#)  
 Chaumont de Netley, Trinkwasserprüfung [17, 124](#)  
 Cheesmann, neues Hustenmittel [17, 365](#)  
 Chevallier, peptonhaltende Klystiere [17, 150](#)  
 Cheyne, W., Organismen in Lister'schen Verbänden [16, 390](#)  
 Christoni, Wage zur spec. Gew.-Bestimmung [16, 128](#)  
 Church, Pflanzen-Albinismus [16, 370](#)  
 Ciresoli, Anwendung von Spir. saponat. als Deckmittel [17, 134](#)  
 Claussen, Phytolaccin [17, 130](#)  
 Clendmin, Trichinen in Fischen [16, 221](#)  
 Clermont, P. und J. Frommel, Bildung von Aurin [16, 231](#)  
 Collier, H., Anwendung von Quillaiatinctur [17, 78](#)  
 — — Saponin aus Quillaya [16, 234](#)  
 Colson, A., Schwefel und Wasser [17, 465](#)  
 Colton, G. H., Bestandtheile v. Xanthoxylum carolinianum [17, 378](#)  
 Cornu, Krankheit der Zwiebel [16, 371](#)  
 Correnwinder, Bestandtheile der Banane [16, 153](#)  
 Couty und de Lacerda, neues Curare [16, 316, 384, 385](#)  
 Crésles, Aspidium marginale als Bandwurmmittel [16, 63](#)  
 Crevaux, starkes Curare [16, 383](#)  
 Crook, G., Erkennung des Butterfettes [16, 48](#)  
 Croker, R., Mittel gegen Ekzem [16, 381](#)  
 Crookes, W., strahlende Materie [17, 55](#)
- D.**
- Dahl, T., Norwegium [16, 128](#)  
 Dahm, G., über das Material der Li-  
 termaasse [17, 173](#)

- Daille, neue Krankheit des Weinstocks 17, 308.  
 Dannecy, Zusatz von Natr. carbon. zu Empl. canthar. 17, 129.  
 Decener, Bestimmung des Phenols 17, 155.  
 Defresne, Verdauungssäfte — vergleichende Wirkung von Diastase und Ptyalin 17, 135.  
 Delpech, Bienenzucht in Paris 17, 150.  
 Demant, R., Wirkung des Darmsaftes 16, 57.  
 Deon, Palmzucker 16, 382.  
 Deringer, A., Ungt. diachylon Hebrae 16, 466.  
 Diehl, L., Darstellung von Eisenalbuminat 17, 225.  
 Dieterich, Ungt. Hydrarg. ciner. 16, 124.  
 Dieulaufait, Vorkommen des Kupfers 16, 308.  
 Dimock, Bekleidung von Pillen 16, 155.  
 Ditte, Wirkung von Salpetersäure und salpetersauren Salzen auf einander 16, 307.  
 Dogwood, J., neues Narcoticum 17, 77.  
 Donath, E., Aufschliessung von Arsen- und Antimonverbindungen 16, 302.  
 — — Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom 16, 294.  
 Donny, Unterscheidung von Kunst- und Naturbutter 16, 369.  
 Dott, B., Morphiummeconat 16, 63.  
 Douglass, Th., unschädlicher grüner Farbstoff 17, 153.  
 Draper, Fisch als Gehirnfutter 16, 152.  
 Drechsel, electrolytische Versuche 16, 129.  
 — Harnstoffpalladiumchlorür 16, 132.  
 Dujardin-Baumez, Salze des Pelletierins 16, 471.  
 Dumas, Gase im Aluminium und Magnesium 17, 308.  
 Dupré, Nachweis fremder Farbstoffe im Wein 17, 371.  
 Dymock, Sumbulwurzel 16, 318.
- E.**
- Eder, J. M., Zusammensetzung, Formel von Cellulose und Pyroxylin 16, 292.  
 Eder, J. M., geschichtliche Notiz zur Photographie 17, 34.  
 Edison, Wirkung der Hitze auf Metalle im Vacuum 16, 154.  
 Ekunina, Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode 17, 380.  
 Emmerling, A. und R. Wagner, Monobromacetone 17, 373.  
 Endemann, Borsäure zur Erhaltung des Fleisches 17, 210.  
 — und Prochaska, Reagens auf Kupfer 17, 395.  
 Engel, G., Verhalten der Farbstoffe zu Infusorienerde 17, 120.  
 — Phenol im thierischen Körper 17, 312.  
 Enz, J. B., Zersetzung von Aq. cinnamom. simpl. 17, 287.
- F.**
- Fahnestock, Cantharidin in den Canthariden 17, 141.  
 — Cantharidingehalt von Cantharis vitata 16, 55.  
 Fairthorne, pharmaceutische Notizen 17, 233.  
 Farlag, Lösungen mit Glycerin 16, 382.  
 Falck, F. A., Antagonismus der Gifte 16, 388.  
 Ferdinand, Säuren der Moosbeere 17, 318.  
 Férol, Wirkung des schwefelsaur. Kupferoxydammoniaks bei Neuralgien 16, 141.  
 Ferrand, Ferment der Salpeter- und Buttersäure 16, 378.  
 Fievez, Constitution der Nebelflecken 17, 211.  
 Fischer, F., Entwicklung von Kohlenoxyd durch Oefen 17, 52.  
 Fittica, F., Nitrophenole 17, 369.  
 Fittig, R., Fluoranthen 16, 304.  
 Fleck, H., Nachweis der Pikrinsäure im Bier 17, 49.  
 Fleury, Zink im Organismus 16, 60.  
 Fliche und Grandeau, Nahrung der Papilionaceen 16, 314.  
 Flückiger, F. A., pharmacognostische Notizen aus A. Trajanus 16, 81.  
 Foucault, Pendelversuch im Pantheon 17, 467.  
 Franchimont, Spaltung der Cellulose 16, 230.  
 — Zucker aus Tunicin 16, 231.

- Frankland, örtliche Entstehung von Nebel [16, 312.](#)
- Fredericq, L., Zucker im Urin nachzuweisen [16, 126.](#)
- Fresco, neues Farben-Reagens [16, 51.](#)
- Fresenius, R., Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen [16, 297.](#)
- — Vaseline [16, 365.](#)
- Freytag, B., Propionsäurederivate [16, 74.](#)
- Fritzsche, P., Oxyphenyllessigsäure [16, 181.](#)
- Frommel J. und P. de Clermont, Bildung von Aurin [16, 231.](#)
- Fronmüller, Wirkung des Homatropins [17, 363.](#)
- Fronmüller und Bälz, Cotorinde [16, 65.](#)
- und E. Merck, Scoparin u. Spartein [16, 54.](#)
- Froschy, Salicylsäure gegen Hauschwamm [16, 52.](#)
- G.**
- Gänge, C., Kritik über Technik der Experimentalchemie [17, 473.](#)
- — Polarisation, Anwendung in der Chemie [16, 241. 17, 346.](#)
- — Prüfung von Rothweinen [17, 161.](#)
- Galippe, chromsaures Bleioxyd als Farbe für Backwerk [16, 369.](#)
- Haare Lebender und Todter [17, 73.](#)
- Gautier, krystallisiertes Chlorophyll [17, 367.](#)
- Geheeb, A., Kritik von Jäger's Encyclopädie der Naturwissenschaften [16, 157. 320. 476. 17, 472.](#)
- Kritik von Lenz, die Schwämme [16, 80.](#)
- Geissler, E., Bestimmung der Phosphorsäure im Biere [17, 365.](#)
- Kritik über F. Fischer, Technologie des Wassers [16, 400.](#)
- — optische Milchprüfer [17, 455.](#)
- — Petrolina [17, 301.](#)
- — wässriger Firniss für Papierdruck [17, 208.](#)
- Gerhard, F., Säuregehalt von Spirit. formicarum [17, 207.](#)
- Gerrard, Darstellung von Pilocarpin [16, 133.](#)
- Geuther, A., Kohlenstoffsäuren [17, 218.](#)
- Giacosa, P., Salireton [16, 392.](#)
- Gibbons, Spectrum des Blitzes [16, 127.](#)
- Gintl, Franzensbader Quellen [17, 70.](#)
- W., Verunreinigung des Platinchlorids [17, 123.](#)
- Girard, Ch., Darstellung von Levulose [17, 129.](#)
- und Pabst, Wirkung der Chlorüre auf Anilin [17, 375.](#)
- Godeffroy, condensirte Ziegenmilch [16, 366.](#)
- schwarze Holzbeize [16, 302.](#)
- Goldschmidt, H. u. R. Reinitzer, Wirkung von Phosphoroxchlorid auf Metalle [17, 64.](#)
- Gosselin und Bergeron, Wirkung antiseptischer Stoffe [16, 372.](#)
- — Wirkung der Antiseptica auf Eiter [16, 398.](#)
- Govi, G., Cartesianische Teufelchen [17, 304.](#)
- — Zauberspiegel [17, 219.](#)
- Gräbe, C., Darstellung von Alizarinblau [17, 59.](#)
- und Brank, Verhalten von Guss-eisen gegen Aetznatron [17, 218.](#)
- Grandeau und Fliche, Nahrung der Papilionaceen [16, 314.](#)
- Grandhomme, Anilismus [16, 391.](#)
- Greene, Aethylbromid [17, 141.](#)
- Alkaloid von Baptisia tinctoria [17, 144.](#)
- J., Leth-Eiweiss [16, 57.](#)
- — Verwendung des Gemisches von Aether und Chloroform [17, 78.](#)
- W., Dioxyäthyl-Methylen [17, 396.](#)
- Greenish, unwirksame Canthariden [17, 225.](#)
- Gregg, W. H. Laurelin [17, 394.](#)
- Grehant, Gase eines Ofens ohne Rohr [16, 368.](#)
- Griessmayer, Unterscheidung von Couleur und Farbmaltz [17, 456.](#)
- Grimaux, E. und P. Adam, Synthese der Citronensäure [17, 469.](#)
- Grote, C., Prüfung des Perubalsams [17, 50.](#)
- Groves und Stenhouse, Gardenin [16, 399.](#)
- Guyard, ammoniakal. Kupferoxyferrocyanid [16, 132.](#)
- Jodjodkalium [16, 232.](#)
- Uralium [17, 396.](#)



**H.**

- Haddoch**, Bestimmung des Kupfers  
 Erzen und Legirungen 17, 214.  
**Hager**, H., Aqua bidestillata 16, 122.  
 — — Färbung der Carbolsäure  
16, 300.  
 — — Globuli peptici 16, 220.  
 — — Insectenmittel, neues 17, 62.  
 — — optische Probe auf Chinidin  
17, 458.  
 — — Prüfung des Jodkalium auf Brom-  
 kalium 16, 292.  
 — — Prüfung der Salpetersäure auf  
 Jod und Jodsäure 16, 292.  
 — — Untersuchung des Waxes  
16, 364.  
**Hallberg**, Extracta saccharata  
16, 153.  
**Harnack**, E., Carlsbader Sprudelsalz  
17, 131.  
 — — und H. Meyer, Jaborandi-Al-  
 kaloide 17, 371.  
**Hartwich**, C., Algarobilla 16, 281.  
 — — blaugefärbtes Brot 17, 289.  
**Hautefeuille**, P., Vanadate 17, 373.  
**Hayer**, Jodoform gegen Augenleiden  
16, 381.  
**Hehner**, Unterscheidung der Zimmt-  
 rinden 17, 63.  
**Heintz**, H., Verbindung des Harn-  
 stoffs mit Goldchlorid 17, 219.  
**Hempel**, Bestimmung des Quecksil-  
 bers im Zinnober 17, 362.  
**Herbarczewsky**, Wirkung der Salz-  
 säure auf Albuminoide 17, 392.  
**Herrmann**, F., Isomere Paraffine  
17, 65.  
 — K., Ultramarin 17, 216.  
**Hesse**, O., Carobablätter 17, 65.  
 — — chinologische Bemerkungen  
17, 276.  
 — — Cuscamin und Cuscamidin  
16, 299.  
 — — Morphinum, salzsaures 17, 66.  
 — — Pereirorinde 17, 66.  
 — — Prüfung der Chinaalkaloide  
17, 268.  
 — — Verhalten der Chinasäure  
16, 299.  
 — — Wassergehalt des schwefelsauren  
 Chinins 17, 369.  
**Heumann**, K., Ultramarinverbindun-  
 gen 16, 472.  
**Hewetson**, Vergiftung mit Campheröl  
17, 305.
- Heyden**, v., Conservirung des Mostes  
17, 365.  
**Hjelt**, E., Caryophyllin 17, 65.  
**Hiepe**, W., Nachweis der Cichorie im  
 Kaffee 17, 370.  
**Hirsch**, B., Nekrolog von R. Buch-  
 heim 16, 162.  
**Hirt**, L., mikroskopische Prüfung des  
 Wassers 16, 118.  
**Hodges**, C., Ausdehnung der Mole-  
 cule 17, 303.  
**Högyes**, A., Wirkung und Zersetzung  
 des Jodoforms 17, 71.  
**Hofmann**, A. W., Nachweis von  
 Schwefelkohlenstoff 17, 368.  
 — — Umwandlung des Schwefelcyan-  
 methyls 17, 217.  
 — G., Anzeige der Zeitschrift für Gross-  
 gewerbe 17, 240.  
 — — Anzeige v. H. Hager, Handbuch  
 der pharmaceut. Praxis 16, 76.  
 — — Anzeige von Böttger, Militair-  
 pharmaceut 16, 77.  
 — — Anzeige von E. Hahn, Geheim-  
 mittel 16, 78.  
 — — Kritik über Conrad, Unter-  
 suchung von Frauenmilch 16, 475.  
 — — Kritik über H. Hager, botani-  
 scher Unterricht 16, 75.  
 — — Kritik über J. König, Nahrungs-  
 mittel 16, 239.  
 — — Kritik über Oenolog. Jahresbe-  
 richt 17, 79.  
 — — Vaseline 16, 218.  
**Holmes**, japanische Belladonnawurzel  
17, 224.  
 — Tonga 17, 364.  
**Holtz**, W., hohle Stahlmagnete  
17, 372.  
**Horn**, W. F., Bereitung der Phos-  
 phorsäure 16, 47.  
 — P., mikroskopische Fleischschau  
17, 23.  
**Howard**, Cultur der Chinarinden  
16, 229.  
**Huber**, Zusatz von Salicylsäure zu  
 Bier und Wein 17, 454.  
**Hughes**, Wirkung von saurem Was-  
 ser auf Eisen und Stahl  
17, 213, 397.  
**Husemann**, Th., Kritik über Flücki-  
 ger's Pharmacographia 16, 235.  
 — — Nekrolog von A. Wiggers  
16, 401.  
 — — Ptomaine 16, 169, 17, 346.

## I.

- Jacobs, J., Melia Azedarach [16, 151](#).  
 Jacobsen, O., die Wickersheimer'sche Flüssigkeit [16, 332](#).  
 — R., Collograph [17, 59](#).  
 Jahns, E., Bestandtheile der ätherischen Oele von Thymus Serpyllum und Origan. vulgare [16, 277](#).  
 Jakoch, v., Milch einer Ikerischen [16, 461](#).  
 Jehn, C., Anzeige des Katechismus der Chemikalienkunde von G. Heppe [17, 319](#).  
 — — Anzeige von J. Landauer, Löthrohranalyse [16, 238](#).  
 — — Anzeige von W. v. Beetz, Physik [16, 238](#).  
 — — Kritik des Lehrbuchs der organischen Chemie von Lorscheid [17, 319](#).  
 — — Kritik über Hofmann, Zoochemie [16, 399](#).  
 — — Kritik über O. Wallach, chemische Analyse [17, 72](#).  
 — — Kritik über E. Schmidt, Pharmacologie II. [16, 400](#).  
 — — Kritik von A. Michaelis, Lehrbuch der Chemie [16, 78](#).  
 — — Kritik von B. Kohlmann, Untersuchungsbureaux [16, 319](#).  
 — — Kritik von Classen, quantitative Scheidung [16, 160](#).  
 — — Kritik von C. Pauly, quantitative Analyse [16, 75](#).  
 — — Kritik von H. Schwanert, pharmaceutische Chemie [16, 76](#).  
 — — Kritik von R. Biedermann, Chemikerkalender [16, 319](#).  
 Imbert und Cazeneuve, Chloralcamphor [17, 471](#).  
 Jobert, Darstellung des Curare [16, 316](#).  
 — Wirkung der Strychnen [16, 383](#).  
 John, Kritik über O. Bachmann, Leitfaden für mikroskopische Präparate [16, 238](#).  
 Jolly, Bindung der Phosphorsäure in den Nerven [12, 467](#).  
 Jorissen, Nachweis von Morphinum [17, 125](#).  
 — Chlorzink als Reagens [16, 386](#).  
 — Reagens auf Morphinum [16, 387](#).  
 Jossart, A., Verfälschung von Kermes [17, 60](#).

- Joulie, Umwandlung der Superphosphate [16, 371](#).  
 Isleib, M., Hopfenbitter und Hopfenharze [16, 345](#).

## K.

- Kachler, J. und F. v. Spitzer, Camphen des Camphors und Borncols [16, 300](#).  
 Kaller, G. und J. Bienert, Bereitung von Ungt. Hydrargyri cin. [17, 54](#).  
 Kayser, E., Glyceringelatine [17, 121](#).  
 Keller, C. C., Darstellung von Camphor. monobromata [16, 288](#).  
 Kemper, R., Anzeige über die Apothekergesetze von H. Böttger [17, 475](#).  
 — — Kritik über H. Böttger, Apothekergesetzgebung [16, 474](#).  
 — — Kritik über O. Schlickum, Ausbildung des Apothekerlehrlings [17, 239](#).  
 — — Kritik über Schneider und Vogel, Commentar zur Oestreich. Pharmacopöe [16, 474](#).  
 Kennedy, Aspidium marginale [17, 63](#).  
 — Aufnahme von Feuchtigkeit durch Glycerin [16, 57](#).  
 Kerner, G., Nomenclatur der Chinaalkaloide [16, 259](#).  
 — — Prüfung der Chinaalkaloide [16, 186](#).  
 — — Prüfung des Chinins [17, 438](#).  
 Kessel, F., Schwefelwasserstoff und rauchende Salpetersäure [16, 313](#).  
 Kienlen, Bestimmung von bituminösen Kalksteinen [17, 316](#).  
 Klebs und Tommassi, Ursache des Sumpffiebers [17, 307](#).  
 Klein, O., Alkaloide und Quecksilbersalze, Verbindung [17, 65](#).  
 Köhnhorn, H., Salicylsäurestreupulver gegen Schweiss [16, 220](#).  
 König, F., Gehalt und Preis der Nahrungsmittel [17, 296](#).  
 Königs, E., Untersuchung von Erde auf Leuchtgas [16, 461](#).  
 Kohlrusch, tönende Luftsäulen [16, 131](#).  
 Konink, L. de, Angreifbarkeit des Platins durch Schwefelsäure [16, 296](#).  
 Koster, A., Verunreinigung von Natr. bicarbon. [17, 31](#).

- Krätzer, H., Silberflecken zu entfernen 16, 52.  
 Kretschmar, M., Bereitung von Lackmustinctur 17, 298.  
 Kraut, K., Belladonnin 16, 293.  
 — — Zusammensetzung von *Magnesia alba* 17, 252.

## L.

- Laar, Sulfanilinsäure 16, 73.  
 Lacerda, de und Couty, neues Curare 16, 316.  
 Ladenburg, A., Duboisin, identisch mit Hyoscinamin 16, 292.  
 — Hyoscinamin identisch mit Atropin 16, 224.  
 — Uebereinstimmung von Atropin, Daturin, Hyoscinamin und Duboisin 17, 64.  
 Laiblin, R., Bromnicotin 17, 217.  
 Lallieu, Bestimmung des Glycerins im Bier 16, 463.  
 Lapelin, Cedron statt Chinin 16, 221.  
 Lassar, O., Albuminurie 16, 391.  
 Leeds, A. R., Zersetzung der Jodide bei freier Säure 17, 188.  
 Lemos, neues Wurmmittel 17, 235.  
 Lenier, Löslichkeit fester Körper in Gasen 17, 212.  
 Lenz, W., Nekrolog von Wilms 17, 321.  
 Leod, M. C. und H., Verflüchtigung der Körper im leeren Raum 17, 215.  
 Letzel, G., Mittel gegen Ozaena 17, 208.  
 Lewis, Wirkung von Morphinum mit Chinaalkaloïden 17, 58.  
 Lewy, M. R., Chloralhydrat gegen Diphtheritis 16, 56.  
 Lichtenstein, Entwicklung der Cantharide 16, 64.  
 Lieben, spec. Gewicht des Chlors 16, 309.  
 Liebermann, Exsiccatoren mit Paraffin 16, 377.  
 — und Seidler, Chrysophansäure und Chrysarobin im Goapulver 16, 397.  
 Liebreich, O., Wirkung von reinem und unreinem Chloral 16, 61.  
 Limousin, Unfall bei der Darstellung von Sauerstoff 17, 306.  
 Livon, de, Wirkung der Salicylsäure auf die Respiration 17, 126.  
 Lloyd, Bestandtheile von *Frasera Waltheri* 17, 378.  
 Lloyd, J. U., Bodensatz in Tinct. u. Extr. *Apocyn. cannabin.* 16, 142.  
 Losch, A., Darstellung der Alkaloïde 16, 317.  
 Lösch, Wirkung d. *Pilocarpin* 17, 51.  
 Loew u. v. Nägeli, Fettbildung bei Pilzen 19, 370.  
 Lommel, E., Dichroismus von *Magnesiumplatincyanür* 16, 130.  
 Long, J. H., Diffusion von Salzlösungen 17, 303.  
 Lox, F., Bestimmung des Werthes der Mennige 17, 299.  
 Ludwig, E., *Magn. borocitrica* löst nicht Harnstein 17, 228.  
 — — Wirkung von *Magnes. borocitrica* 16, 288.  
 — — u. J. Mauthner, Carlsbader Thermen 16, 225.  
 Lyde, A. W., *Sassafras* als Gegengift 16, 63.

## M.

- Madsen, Th. P., Lösungsmittel für Harnstein 17, 152.  
 Magnus, Wirkung von farbigem Licht auf die Augen 16, 365.  
 Maisch, Alkaloïde in *Podophyllum peltatum* 17, 131.  
 — Bandwurmmittel 17, 228.  
 — giftige Arten von *Astragalus* 16, 144.  
 — Raiz de China 17, 141.  
 — Species von *Artemisia* 17, 377.  
 Malavasi, L., Aluminium, electrisches Verhalten 17, 302.  
 Mann, C., Nachweis von Wasser in Alkohol u. Aether 17, 122.  
 Marpmann, schädlicher Einfluss von Bakterien bei der Bierbrauerei 16, 273.  
 Martenson, J., Verfälschtes Natr. phosphoric. 17, 124.  
 Martin, Aufbewahrung von Extracten 16, 374.  
 Martin, St., *Miaculi* 16, 313.  
 Martindall, Anwendung von Nitroglycerin 17, 63.  
 — Bindemittel für Pillen 17, 225.  
 Marzo, Beweglichkeit der Spermatozoën 17, 72.  
 Masing, E., Vergleichende Untersuchung von arabischem Gummi 17, 34.  
 — — desgl. von *Traganth* und Surrogaten 17, 41.  
 Masset, Verunreinigung der Salicylsäure 16, 62.



Maurel, Wirkung von Arzneien auf die Zähne 16, 125.  
 Maurie, pathologisches Eiweiß 17, 155.  
 Mauthner, J. u. E. Ludwig, Bestandtheile der Carlsbader Thermen 16, 225.  
 Mayenne u. A. Millot, volumetrische Bestimmung des Arsens 16, 73.  
 Mayer, A., Einfluss des Sauerstoffs auf Gährung 17, 210.  
 Meleod, Bildung von Ozon 16, 312.  
 Medrous, B., Nachweisbarkeit des Phosphors 17, 295.  
 Mehu, Bestimmung des Harnstoffs 16, 51. 17, 315.  
 Merck, E. u. Frommüller, Spartein u. Scoparin 16, 54.  
 Merrit, J., Prüfung des Pepsin 17, 394.  
 Merz, V. u. J. Tibiriçá, Darstellung der Ameisensäure 16, 376.  
 Meyer, A., Krystalle in den Rhusarten 17, 112.  
 — H. u. E. Harnack, Jaborandi-Alkaloide 17, 371.  
 — L., Bestimmung von arseniger und Arsensäure 17, 304.  
 — V. u. H. Züblin, Platintetrabromid 16, 473.  
 Mielck, Sebum ovillum carbolisatum 17, 297.  
 Millet, A. u. Mayenne, volumetrische Bestimmung des Arsens 16, 73.  
 Mittelbach, Extr. Glycyrrh. liquid. 17, 231.  
 Michel, Nährwerth der Fleischbrühe 16, 380.  
 Möller, J., Mogdadkaffee 17, 301.  
 Mohr, C., Leben u. Wirken von F. Mohr 16, 1.  
 Moore, Th., Aralia papyrifera 16, 143.  
 Morawski, Glycerinkitte 16, 301.  
 Moritz, J., Wirkung des Schwefels bei Oidium Tuckeri 16, 58.  
 Moss, Chaulmoogra-Oel 16, 224.  
 Mott, H., Absorption von Zucker durch Thierkohle 17, 394.  
 Müller, G., Syr. turion. pini 16, 465.  
 Muntz u. Schlösing, Salpetersäureferment 16, 218.  
 Muriell, Anwendung des Pikrotonin 17, 135.  
 Murton, Gutta Percha liefernde Pflanzen 16, 133.  
 Mylius, E., Opiumprüfung 16, 27.  
 — — Volumgewicht, bestimmtes zu erlangen 16, 336.

## N.

Nägeli, v. u. Loew, Fettbildung bei Pilzen 16, 370.  
 Nasini u. Carnelussi, Alkannin 17, 370.  
 Naylor, volumetrische Bestimmung der Arsensäure 16, 312.  
 Nessler, J., Flüssigkeit zur Aufbe-  
 wahrung von Pflanzen 17, 50.  
 Neumann, Borsäure gegen Hautkrank-  
 heiten 16, 382.  
 Nichols, R. u. A. Schottky, Koh-  
 lensäuregehalt verdorb. Luft 17, 295.

## O.

Ogier, salzsaure Phosphorwasserstoff 16, 305.  
 Ogialoro, Eigenschaften des Picro-  
 toxins 16, 317.  
 — Teucrin 16, 376.  
 Ost, Löslichkeit der Salicyl- u. Ben-  
 zoëssäuren in Wasser 16, 377.  
 Otto, R., Auffindung des Zinks bei ge-  
 richtl. Untersuchungen 17, 100.  
 — — Magnesia carbonica 17, 97.  
 — — neues Ventil für Wasserstrahl-  
 luftpumpen 17, 359.

## P.

Pabst, A., Darstellung von Essigäther 17, 148.  
 — u. Girard, Wirkung der Chlorüre  
 auf Anilin 17, 375.  
 Parker, Zersetzung von Eisenjodur  
 und chlors. Kali 17, 225.  
 Pasteur, Hühnercholera 17, 127.  
 — u. Toussaint, Milzbrandverbrei-  
 tung 17, 72.  
 Patrouillard, Extr. chinae Calisayae 17, 134.  
 Pattinson, J., volumetrische Bestim-  
 mung des Mangans 16, 72.  
 Peckolt, Oel von Myroxylon peru-  
 ferum 17, 62.  
 Pellot, M. H., Einfluss des Lichtes  
 auf galvanische Elemente 16, 130.  
 Pesei u. Stroppa, Nachweis des  
 Phosphors im Urin 16, 311.  
 Perier, L., Haare der Digitalis 16, 376.  
 Personne, Ferr. dialysatum 16, 60.  
 Petit, Pepsin 17, 137.  
 Peyraud, Zeichen des Todes 17, 305.  
 Pfeifer, E., Kritik von Reclam, der  
 Leib des Menschen 16, 157.

- Pflüger, Harnstoffbestimmung 17, 379.  
 Philipp, J. und P. Schwebel, Wolframbronze 16, 133.  
 Phipson, Characin 16, 376.  
 — Characin u. Palmellin 16, 472.  
 — Farbstoff der *Parmelia cruenta* 16, 50.  
 Pieszczyk, E., neue fossile Harze 17, 433.  
 Ploechl, J., ameisensaures - essigsaur-  
 es Blei 17, 370.  
 Podrozyssky, Eigenschaften u. Dar-  
 stellung von Emetin 16, 290.  
 Poehl, A., Werthbestimmung der Ja-  
 borandi 17, 51.  
 Poisson, J., leuchtendes Moos 17, 303.  
 Polstorff, K., Derivate des Mor-  
 phiums 17, 401.  
 — Wirkung von Ferricyankalium auf  
 Morphin 16, 374.  
 — u. Broockmann, Wirkung von O  
 auf Morphin in ammoniakalischer  
 Lösung 16, 371.  
 Prätorius-Seidler, Zersetzung von  
 Cyanamid 17, 61.  
 Prätorius, G., Salze der Chlorchrom-  
 säure 16, 304.  
 Precht, H., Maassbestimmung der  
 Schwefelsäure 16, 296.  
 Prochasca u. Endemann, Reagens  
 auf Zucker 17, 395.  
 Procter, explosive Phosphorverbindung  
17, 140.  
 Prunier, Aufsuchen der Galle im Harn  
16, 385.  
 Püttbach, W., Molybdänacchloride  
16, 305.

## R.

- Raab, P. E., Darstellung des Ricinus-  
 öls 16, 58.  
 Ranke, H., Nachweisung des Strych-  
 nins in Cadavern 16, 302.  
 Raoult, Gefrierpunkt alkohol. Flüssig-  
 keiten 17, 313. 314.  
 Rau, A., chemische Valenz u. electro-  
 chem. Theorie 16, 46.  
 Raynaud, H., Bestimmung des Glycer-  
 ins im Wein 17, 48.  
 — Uebertragbarkeit des Wuthgiftes  
16, 380.  
 Rease, N., Nachweis freier Säuren im  
 Eisenchlorid 17, 327.  
 Reichardt, E., Auffindung von Me-  
 tallen im Urin 17, 291.  
 — — Brom zur Analyse der Sulfide  
17, 122.  
 — — Mineralquelle zu Salzschlirf 16, 208.  
 — — Nachweis des Arsens 17, 1.

- Reichardt, E., Spaltungen des Zuckers  
16, 39.  
 — — Verschank des Bieres 17, 186.  
 Reiche, R., Mittel gegen Wechsel-  
 fieber 16, 140.  
 Reinitzer, B. u. H. Goldschmidt,  
 Wirkung von Phosphoroxchlorid  
 auf Metalle 17, 64.  
 Rickmann u. Thompson, Gewinnung  
 von Ammoniak 17, 398.  
 Ringer, S., Wirkung von Pituri  
16, 140.  
 Robin, A. u. J. Parrat, gelbe Masse  
 im Harn 16, 141.  
 Römer, H. u. E. Schunck, Zersetzung  
 des Indicans 16, 217.  
 Rogues, Angriff des Wassers auf Zink  
 und Blei 17, 317.  
 Rosengarten, Salicylsaur. Cinchonidin  
16, 60.  
 Rosenstiehl, färbende Stoffe vom  
 Krapp 16, 313.  
 Rosenthal, M., Arzneiwirkungen  
17, 228.  
 Rostaing de Rostagne, Zahnkitt  
16, 228.  
 Rother, R., Calciumphosphit 16, 145.  
 — — citronsäure Eisensalze 16, 156.  
 — — Morphinbestimmung 17, 75.  
 Rüdiger, A., Untersuchung von Eis  
17, 116.  
 Runeberg, J. W., Bedingungen der  
 Albuminurie 17, 72.  
 Rush, W. R., Copaivasäure 17, 142.

## S.

- Saalfeld, E., Palembangbenzoë 16, 280.  
 Saarbach, L., Fettsäuren u. Phenole  
16, 473.  
 Sauter, hohle Suppositorien 16, 123.  
 Sarrau u. Vieille, Gase der Schiess-  
 baumwolle 16, 372.  
 Saunders, W., Ursprung des Insecten-  
 pulvers 16, 148.  
 Sayre, Glyceritum ferri subsulphatis  
17, 74.  
 Schacht, Chinawein 17, 82.  
 Scheibler, C., Vanillin im Rohrzucker  
16, 298.  
 Schering, krystallähnliches Tannin  
17, 366.  
 Schlösing u. Muntz, Salpetersäure-  
 ferment 16, 218.  
 Schnauss, J., Bromsilbergelatinever-  
 fahren in der Photographie 16, 113.

- Schmidt, H., Essigsäure-Glycerinäther 16, 375.  
 — O., Ausscheidung des Quecksilbers aus dem Organismus 16, 139.  
 — u. Schulz, Diphenylbenzole 17, 217.  
 Schmitt, Kupfer im erwärmten Wein 17, 48.  
 Schneider, C., Extr. chinae frigide par. 17, 108.  
 — — Mittheilungen zur Pharmacop. germ. 17, 103.  
 — — Bismuth. nitric. 17, 108.  
 — — Ferr. oxydat. sacch. solubile 17, 111.  
 — R., Atomgewicht d. Antimons 17, 372.  
 — — Darstellung von reinem Wismuthsalz 16, 121.  
 Schorer, Th., Druckregulator für Gas 16, 205.  
 Schottky, A. u. R. Nichols, Kohlensäuregehalt verdorbener Luft 17, 295.  
 Schrodt, Milch- und Rahmbutter 16, 49.  
 Schulten, A. v., Darstellung von Zeolith 17, 376.  
 Schultz, M., Anzeige der Quebrachorinde 17, 400.  
 — — Kritik d. Flora von Trier 17, 400.  
 — H., Wirkung des Arsens 16, 120.  
 Schulz u. Schmidt, Diphenylbenzole 17, 217.  
 Schulze, H., flüssiger Schwefelphosphor 17, 373.  
 Schunck, E. u. H. Römer, Zersetzung des Indicans 16, 217.  
 Schuppe, N. C., Bestandtheile der Samen von Pinus Cembra 17, 460.  
 Schuster, A., Spectrum des Blitzes 16, 127.  
 Schwebel, P. u. J. Philipp, Wolframbronze 16, 133.  
 Seidler u. Liebermann, Chrysarobin und Chrysophansäure im Gropulver 16, 397.  
 Sell, W. J., Volumetr. Bestimmung von Chrom 16, 72.  
 Selmi, F., Auffindung des Phosphors bei Vergiftungen 17, 253.  
 Sestini, Glucosid der Süssholzwurzel 16, 233.  
 — Glycyrrhizin 17, 145.  
 Shull, F., Cocaïn 16, 71.  
 Siebert, F., Nekrolog von Phoebus 17, 241.  
 Siebold, specif. Gew. unklarer Flüssigkeiten 16, 127.  
 — Verhalten von Jod gegen Chloroform 16, 229.  
 Siemens, Wirkung des electr. Lichtes auf Pflanzen 17, 223.  
 Simon, S. E., Verbindung von Alkoholen mit Chlorlithium u. Chlormagnesium 16, 74.  
 Slocum, Adansonia digitata 17, 376.  
 Sloeten, W. v., Luft während des gelben Fiebers 17, 390.  
 Smith, E. F., electrolytische Bestimmung des Cadmiums 16, 73.  
 — — Reagens auf Eisen 16, 71.  
 — G. u. H., Oel der Aloë 17, 63.  
 — T. u. H., Gnoscopin 16, 68.  
 Solthien, P., Reduction von Silber 17, 436.  
 Soubeiran, krankes amerikanisches Schweinefleisch 17, 298.  
 Southall, giftige Wirkung d. ägypt. Erbsen 16, 318.  
 Soxhlet, Verhalten des Zuckers gegen Kupfer- und Quecksilberlösungen 16, 392.  
 Stebbins, H., neue Azofarben 17, 76.  
 — J., Benzotrichlorid u. Amine 17, 395.  
 Steltzer, Bestandtheile der Castanienblätter 17, 235.  
 Stenberg, Wirkung von unreinem Weingeist 16, 398.  
 Stenhouse und Groves, Gardenin 16, 299.  
 Stevenson, A. F., Jalapenharze 17, 146.  
 Stillmann, J. M., Oel von Oenodaphne californica 17, 62.  
 Stroppa und Pesci, Nachweis des Phosphors im Urin 16, 311.  
 Struve, H., das Wickersheimer'sche Verfahren 16, 321.  
 Stuart, Morphinum tartar. zu Injectionen 16, 63.  
 Stutzer, E., Trennung der Protein-stoffe 16, 293.  
 Spitzer, F. v. und J. Kachler, Camphen des Camphors und Borneols 16, 300.  
 Spoerer, Chloralhydrat gegen Zahnschmerz 17, 459.

## T.

- Tauber, E., neue Anästhetica 17, 457.  
 Tausch, H., Verunreinigungen von Morphinum muriaticum 16, 287.  
 Tenison-Woodt, Jahresringe 17, 224.  
 Thiercelin, Darstellung des Værek 17, 374.  
 Thresh, Betsandtheile d. Ingwers 17, 67.  
 — Nachweis von Spuren von Wismuth 17, 151.

Threh, Nachweis v. Wismuth 16, 396.  
 — Reagens auf Alkaloide 16, 386.  
 Thompson u. Riekmann, Gewinnung von Ammoniak 17, 398.  
 Thorpe, Abieten 17, 227.  
 Tibirică, B. u. V. Merz, Darstellung der Ameisensäure 16, 376.  
 Tinot, E. u. A. Bertrand, Antimonchlorür u. Schwefelkohlenstoff 17, 472.  
 Tommassi u. Klebs, Ursache der Sumpffieber 17, 307.  
 Toussaint u. Pasteur, Milzbrandverbreitung 17, 72.  
 Troost, Verarbeitung v. Nickel 17, 305.  
 Turner, J. B., Bestandtheile der Wallnussblätter 17, 75.

## U.

Uffelmann, J., Bereitung v. Flaschenbouillon 17, 210.

## V.

Valkenberg, S. Draisma v., Jodeisenleberthran 17, 200.  
 Varenne, Passivität des Eisens 16, 395.  
 — passives Eisen 17, 310.  
 Verneuil, A. u. L. Bourgeois, Darstellung von krystall. arsenigsaur. Eisenoxydul 17, 130.  
 Vieille u. Sarrau, Gase d. Schiessbaumwolle 16, 372.  
 Vincent, Gewinnung v. Wohlgerüchen 17, 397.  
 Vogel, H. W., Spectralflamme 16, 217.  
 — M., Farbenwandel v. Zinalin 16, 123.  
 Vortmann, G., Bestimmung von Chlor neben Brom u. Jod 16, 295.  
 Vries de, Mittel gegen das Welken der Pflanzen 17, 460.  
 Vulpian, Eisenpräpar. u. Pepsin 16, 217.  
 — Eiweißgehalt des Speichels bei Albuminurie 16, 67.  
 Vulpius, Kritik von Reichardt, Beurtheilung des Trinkwassers 17, 319.

## W.

Wagner, R. u. A. Emmerling, Monobromaceton 17, 373.  
 Wallach, Dichloracrylsäure 17, 217.  
 Wartha, V., Bestimmung der Härte des Wassers 17, 209.  
 — — Untersuchung von Wein 16, 367.

Wasowicz, D. de, Färbung des Pfeffermünzöles durch Chloralhydrat 17, 136.  
 Weber, H., Empl. contr. favum 17, 459.  
 — Mittel gegen Heufieber 17, 234.  
 Wecker, Wirkung v. Duboisin 17, 57.  
 Weddige, A., Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure 16, 375.  
 Weigert, Nachweis der Salicylsäure im Wein 16, 219.  
 Weiser, Anwendung von Amylnitrit 17, 229.  
 Wenzell, Darstellung von Spir. vini dilut. 16, 154.  
 Werner, H., Vaseline 16, 45.  
 Westphal, G., patentirte Wage 16, 181.

Wiesner, J., Heliotropismus d. Pflanzenorgane 16, 289.  
 Wille, Atomgewicht d. Tellurs 17, 216.  
 Wilm, Th., Platinmetalle 17, 215.  
 Wittich, C. u. K. Birnbaum, SO<sup>2</sup> u. alkalische Erden 16, 397.  
 Woehler, Element aus Aluminium 17, 872.  
 Wolff, L., Bromäethyl, Zusammensetzung und Wirkung 17, 383.  
 Wolf, Wirkung des Vanillins 16, 467.  
 Wollny, E., Werthbestimmung der Getreidekörner 17, 295.  
 Wood, Hogg-Gummi 17, 235.  
 Warmley, Prüfungen auf Arsenik 17, 380.  
 Wurtz u. Bauchut, Ferment in Carica papaya 16, 222.

## Y.

Yver, Trennung von Cadmium und Zink 17, 375.  
 Yvon, Darstellung von Bromzink 16, 61.

## Z.

Ziegeler, A., Prüfung der Salzsäure auf schweflige Säure und Arsen 17, 208.  
 Züblin, H. u. V. Meyer, Platintetrabromid 16, 478.  
 Zulkowski, Verhalten der Stärke gegen Glycerin 17, 211.





UNIVERSITY OF MICHIGAN



3 9015 06540 5410



